unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

Propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte em nanoestruturas de grafenileno: uma abordagem DFTB

Gabriel Henrique Batista

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO

2026

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Gabriel Henrique Batista

Propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte em nanoestruturas de grafenileno: uma abordagem DFTB

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Rio Claro - SP
2026

B333p

Batista, Gabriel Henrique
Propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte em nanoestruturas de grafenileno: uma abordagem DFTB / Gabriel Henrique Batista. -- Rio Claro, 2026
169 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

1. Nanoestruturas. 2. Nanoeletrônica. 3. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). 4. Grafenileno. 5. Grafeno. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Gabriel Henrique Batista

Propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte em nanoestruturas de grafenileno: uma abordagem DFTB

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física

Comissão Examinadora

Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. DOUGLAS SOARES GALVÃO
IFGW/UNICAMP/Campinas (SP)

Prof. Dr. ALEXANDRE FONTES DA FONSECA
IFGW/UNICAMP/Campinas (SP)

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO
UNESP/Itapeva (SP)

Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO
UNESP/Bauru (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro - SP, 16 de Julho de 2026

Ao menino que um dia sonhou sem saber até onde poderia chegar.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder saúde, força e tantas oportunidades ao longo desta caminhada.

Aos meus pais, Ivan e Danieli, e aos meus irmãos, Vitor e Gabrieli, por serem meu porto seguro.

Ao meu orientador, Prof. Ricardo Paupitz, por abrir portas que eu sequer imaginava existirem, por acreditar no meu trabalho e por me incentivar a enfrentar novos desafios. Espero, um dia, poder exercer esse mesmo papel na vida de outras pessoas.

Ao Prof. Thomas Niehaus, por me receber em Lyon e por todas as contribuições que enriqueceram este trabalho.

À Gabi, pelo carinho, incentivo e por tornar os dias mais leves, especialmente os mais desafiadores.

Ao Fabinho, Coccix, Pigas e Pingua, pela convivência, pelas risadas, pelos churrascos e pelas histórias compartilhadas.

Ao Mateus, grande amigo.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal, compartilhando conhecimento e despertando em mim o desejo constante de aprender.

Aos colegas e amigos do Departamento de Física da UNESP – Rio Claro, pelas discussões científicas, conversas e parcerias.

A todos os meus amigos, que fizeram parte desta trajetória e estarão sempre presentes na minha história.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

"O que salva é dar um passo. Depois outro. É sempre o mesmo passo, mas é preciso dá-lo."

Antoine de Saint-Exupéry

Resumo

A contínua miniaturização de dispositivos eletrônicos tem impulsionado a busca por materiais capazes de operar em escalas nanométricas, nas quais efeitos quânticos desempenham papel fundamental. Nesse contexto, materiais bidimensionais vêm atraindo grande interesse devido às suas propriedades eletrônicas ajustáveis e ao potencial para aplicações em nanoeletrônica, optoeletrônica e sensoriamento. Entre eles, o grafenileno destaca-se por combinar caráter semicondutor intrínseco, estrutura porosa e elevada versatilidade química. Esta tese investiga as propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte de nanoestruturas baseadas em grafenileno por meio de simulações atomísticas fundamentadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), na aproximação Density Functional Tight-Binding (DFTB) e em suas extensões para estados excitados e transporte quântico. O estudo abrange nanoflocos finitos com diferentes geometrias e tipos de borda, sistemas funcionalizados com metais de transição e moléculas adsorvidas, bem como nanodispositivos operando em regimes de transporte coerente. Os resultados mostram que a geometria, a funcionalização química e a arquitetura dos dispositivos exercem forte influência sobre as propriedades físicas do grafenileno, permitindo modular sua resposta eletrônica, óptica e de transporte. Em particular, observam-se assinaturas espectroscópicas sensíveis à adsorção molecular e mecanismos de controle de corrente promissores para aplicações em dispositivos nanoeletrônicos. Em conjunto, os resultados demonstram o potencial do grafenileno como uma plataforma versátil para aplicações futuras em nanoeletrônica, optoeletrônica e sensoriamento molecular.

Palavras-chave: Grafenileno, DFT, TD-DFT, Nanoestruturas, Nanoeletrônica.

Abstract

The continuous miniaturization of electronic devices has driven the search for materials capable of operating at the nanoscale, where quantum effects play a fundamental role. In this context, two-dimensional materials have attracted considerable attention due to their tunable electronic properties and potential applications in nanoelectronics, optoelectronics, and sensing technologies. Among these materials, graphenylene stands out as a particularly promising platform, combining an intrinsic semiconducting character, a porous structure, and high chemical versatility. This thesis investigates the electronic, optical, and transport properties of graphenylene-based nanostructures through atomistic simulations grounded in Density Functional Theory (DFT), the Density Functional Tight-Binding (DFTB) approximation, and their extensions for excited-state and quantum transport calculations. The study encompasses finite graphenylene nanoflakes with different geometries and edge topologies, systems functionalized with transition metals and adsorbed molecules, as well as nanodevices operating in the coherent transport regime. The results demonstrate that geometry, chemical functionalization, and device architecture strongly influence the physical properties of graphenylene, enabling the modulation of its electronic, optical, and transport responses. In particular, spectroscopic signatures sensitive to molecular adsorption and current-control mechanisms with potential relevance for nanoelectronic applications are identified. Overall, the findings highlight the potential of graphenylene as a versatile platform for future applications in nanoelectronics, optoelectronics, and molecular sensing.

Keywords: Graphenylene, DFT, TD-DFT, Nanostructures, Nanoelectronics.

LISTA DE FIGURAS

1 Representação das células unitárias do grafeno e do grafenileno. 2

1.1 Comparação entre as energias de adsorção obtidas por DFT e DFTB. . . . 37

2.1 Nanoflocos de grafenileno de diferentes formas e tipos de borda. 65
2.2 DOS e PDOS para exemplos de nanoflocos de diferentes formas e tamanhos. 67
2.3 Distribuição espacial dos orbitais de fronteira de nanoflocos zigzag com diferentes geometrias. 69
2.4 Espectros de absorção e transições eletrônicas selecionadas para nanoflocos hexagonais com bordas zigzag (HZZ) e armchair (HAC). 70
2.5 Espectros de absorção e transições eletrônicas selecionadas para nanoflocos triangulares com bordas zigzag (TZZ) e armchair (TAC). 71
2.6 Espectros de absorção e transições eletrônicas selecionadas para nanoflocos retangulares com bordas zigzag (RZZ) e armchair (RAC). 72
2.7 HOMO-LUMO gap em diferentes tamanhos e tipos de nanoflocos de grafenileno. 74

3.1 Representação esquemática do nanoflake de grafenileno e dois esquemas de funcionalização TM-GNF e TM/GNF. 79
3.2 Esquema do procedimento de conversão colorimétrica utilizado neste trabalho. 83
3.3 Geometrias otimizadas de nanoflocos de grafenileno funcionalizados com metais de transição. 85
3.4 Conjunto completo das geometrias otimizadas para os complexos molécula–TM-GNF investigados neste trabalho. 87
3.5 Valores absolutos da energia de adsorção para diferentes moléculas adsorvidas no GNF puro e funcionalizados com metais de transição. 88
3.6 Modificações eletrônicas e ópticas induzidas pela adsorção de nitrometano em Co-GNF. 90

3.7 Modificações eletrônicas e ópticas induzidas pela adsorção de HCN em Fe/GNF. 91
3.8 Espectros de absorção óptica de sistemas *Ti/GNF* e *Fe/GNF* antes e depois da adsorção de moléculas selecionadas. 92
3.9 Resposta óptica e eletrônica do sistema *Ti/GNF2* antes e depois da adsorção de metil isocianato. 93
3.10 Efeito de múltiplos sítios adsorvidos na resposta do sistema baseado em GNF2. 94

4.1 Esquema do dispositivo de transporte de dois terminais utilizado neste trabalho. 99
4.2 Esquema do dispositivo de três terminais considerado neste trabalho. . . . 102
4.3 Curva I–V característica de um diodo. 105
4.4 Esquema ilustrativo da analogia entre um nanodispositivo de grafenileno dopado com boro e nitrogênio e uma junção p–n. 105
4.5 Família de curvas I_{DS}–V_{DS} características de um transistor de efeito de campo clássico. 106
4.6 Comparação entre curvas I–V obtidas para o dispositivo 2T-R1-D06 antes e após a relaxação estrutural. 106
4.7 Perfil do potencial eletrostático no dispositivo 2T-R1 para diferentes valores de bias aplicado. 107
4.8 Correntes locais no dispositivo 2T-R1, para polarizações de -0.8 e $+0.8$ V. As setas indicam a distribuição espacial e o sentido preferencial do fluxo eletrônico ao longo das ligações químicas da junção. 109
4.9 Curvas I–V e Funções de transmissão para dispositivos de dois terminais de diversos comprimentos 110
4.10 Curvas I–V para diferentes configurações de dopagem com B e N no dispositivo de um floco. 111
4.11 Densidade local de estados (LDOS) projetada nas regiões associadas aos dopantes B e N do dispositivo 2T-R1-D02. 112
4.12 Mapas do potencial eletrostático autoconsistente para o dispositivo 2T-R1-D02 sob $V = -0.8$, 0 e $+0.8$V. 113
4.13 Mapas de correntes locais para os dispositivos 2T-R1-D02 e 2T-R1-D05 sob bias finito. 114
4.14 Curvas I–V_{DS} para o dispositivo pristine de três terminais 3T-R1, para diferentes valores de tensão aplicada ao gate. 115
4.15 Densidade de estados total e curvas de transmissão em função da energia do dispositivo pristine 3T-R1 para $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. 116

4.16 Mapas de correntes locais do dispositivo pristine 3T-R1 para diferentes valores de gate. 117
4.17 Curvas I–V_{DS} para diferentes dispositivos dopados da família 3T-R1 sob distintos valores de tensão aplicada ao gate. 118
4.18 LDOS projetada para o dispositivo 3T-R1-D02 em $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. 119
4.19 Mapas de potencial eletrostático para o dispositivo 3T-R1-D02 em $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. 119
4.20 Mapas de correntes locais do dispositivo 3T-R1-D02 120
4.21 Mapas de potencial eletrostático para os dispositivos 3T-R1-D06 e 3T-R1-D08, calculados para $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. 121

A.1 Mapas de correlação elétron-buraco para os sistemas RZZ-3, RZZ-4 e RZZ-5.152

LISTA DE TABELAS

1.1 Comparação numérica entre as energias de adsorção obtidas por DFT e DFTB para a adsorção de CO em sistemas TM/Cor. 37

A.1 Energia de excitação, tamanho do éxciton e índice de transferência de carga obtidos via análise TheoDORE para os sistemas RZZ-3, RZZ-4 e RZZ-5. . 152

SUMÁRIO

Introdução **1**

1 Fundamentos Teóricos e Metodológicos **6**

1.1 Teoria do Funcional da Densidade 6

1.2 DFT no estado fundamental 7

1.2.1 Problema eletrônico de muitos corpos 7

1.2.2 Teoremas de Hohenberg–Kohn 8

1.2.3 Equações de Kohn–Sham 9

1.2.4 Funcionais de troca e correlação 10

1.2.5 Correções de dispersão 12

1.2.6 Bases e implementações computacionais 15

1.2.7 DFT spin-polarizada 18

1.2.8 Limitações da DFT 20

1.3 Método Density Functional Tight-Binding 21

1.3.1 Da DFT à DFTB 21

1.3.2 Expansão da energia até segunda ordem 22

1.3.3 Aproximações tight-binding e parametrização 23

1.3.4 SCC-DFTB 25

1.3.5 Correções de dispersão no DFTB 26

1.3.6 DFTB spin-polarizado 28

1.3.7 Vantagens e limitações do DFTB 30

1.4 Grandezas eletrônicas calculadas 31

1.4.1 Densidade de estados total 31

1.4.2 Densidade de estados projetada 32

1.4.3 Densidade local de estados 33

1.4.4 Gap eletrônico 33

1.4.5 Visualização de orbitais 34
1.5 Comparação entre DFT e DFTB 35
1.5.1 Validação por energias de adsorção 35
1.5.2 Comparação geométrica e eletrônica 38
1.5.3 Escopo de aplicabilidade na tese 39
1.6 Estados excitados e resposta eletrônica dependente do tempo 40
1.6.1 Fundamentos gerais da resposta eletrônica 41
1.6.2 Resposta linear no domínio da frequência 43
1.6.3 Propagação em tempo real no domínio temporal 48
1.6.4 Relação entre as abordagens e escolha metodológica 50
1.7 Transporte quântico em sistemas abertos 52
1.7.1 Partição do sistema aberto 52
1.7.2 Autoenergias dos contatos e função de Green retardada 53
1.7.3 Matriz de alargamento e função espectral 54
1.7.4 Ocupação eletrônica: funções de Green menor e maior 55
1.7.5 Transmissão eletrônica 56
1.7.6 Corrente fora do equilíbrio 57
1.7.7 Autoconsistência de carga e potencial 58
1.7.8 Acoplamento entre NEGF e DFTB 59
1.8 Implementação computacional 60
1.9 Encaminhamento metodológico do trabalho 61

2 Caracterização Eletrônica e Óptica de Nanoflocos de Grafenileno 63
2.1 Introdução 63
2.2 Metodologia 64
2.2.1 Nanoflocos de grafenileno: geometria e nomenclatura 64
2.2.2 Detalhes computacionais 65
2.3 Resultados e discussão 67
2.3.1 Estrutura eletrônica no estado fundamental 67
2.3.2 Orbitais de fronteira 68
2.3.3 Espectros de absorção e natureza microscópica das transições 70
2.3.4 Evolução do gap eletrônico com tamanho e geometria 74
2.4 Conclusões 75

3 Nanoflocos de grafenileno para detecção de gases tóxicos 77
3.1 Introdução 77
3.2 Metodologia 79
3.2.1 Sistemas estudados: nanofloco de referência e esquemas de funcionalização 79
3.2.2 Cálculos de estado fundamental e energias de adsorção 80

3.2.3 Estados excitados e espectros de absorção 82
3.2.4 Conversão colorimétrica dos espectros de absorção 82
3.3 Resultados e discussão 85
3.3.1 Funcionalização metálica e reorganização estrutural 85
3.3.2 Energias de adsorção e seletividade química 86
3.3.3 Modificações eletrônicas e origem microscópica da resposta óptica . 89
3.3.4 Efeito de tamanho e limitações da proposta 93
3.4 Conclusões 95

4 Transporte Eletrônico em Nanodispositivos de Grafenileno 97
4.1 Introdução 97
4.2 Metodologia 98
4.2.1 Construção do sistema de transporte 99
4.2.2 Cálculo dos contatos e do dispositivo 101
4.2.3 Generalização para três terminais 102
4.2.4 Aplicação do bias e curvas I-V 103
4.2.5 Dopagem substitucional com B e N 104
4.2.6 Perfil de potencial eletrostático 107
4.2.7 Correntes locais 108
4.3 Resultados e discussão 109
4.3.1 Sistemas de dois terminais 109
4.3.2 Modelo com 3 terminais 115
4.4 Conclusão 122

Considerações Finais e Perspectivas 124

Referências Bibliográficas 127

A Produção científica associada à tese 139
A.1 Artigos publicados 139
A.1.1 Artigo I 139
A.1.2 Artigo II 150
A.2 Manuscritos em preparação 150
A.2.1 Manuscrito I 150
A.2.2 Manuscrito II 152
A.2.3 Manuscrito III 153

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a ciência dos materiais tem sido impulsionada pela busca por sistemas cada vez menores, mais eficientes e funcionalmente versáteis. Em escala nanométrica, propriedades mecânicas, eletrônicas, ópticas e de transporte passam a depender fortemente da estrutura atômica, da dimensionalidade e da topologia do sistema. Esse cenário ampliou significativamente as possibilidades de projeto racional de materiais com funcionalidades específicas.

Entre os diversos sistemas investigados nesse contexto, os materiais nanoestruturados à base de carbono ocupam posição de destaque, tanto pela grande diversidade de formas alotrópicas disponíveis [1] quanto pela riqueza de fenômenos físicos associados. A relevância desses sistemas foi intensificada pelo impacto do grafeno, cuja descoberta consolidou a ideia de que materiais bidimensionais podem exibir propriedades excepcionais e grande potencial tecnológico [2, 3]. Formado por átomos de carbono sp^2 organizados em uma rede hexagonal, o grafeno apresenta notável estabilidade química, elevada resistência mecânica, alta mobilidade de portadores, excelente condutividade térmica e elétrica, grande área superficial específica e ampla possibilidade de modulação química [2, 4–6].

Embora apresente propriedades notáveis, o uso prático do grafeno em sua forma prístina encontra limitações importantes, sobretudo em razão de seu caráter semicondutor de gap nulo. Essa característica restringe sua aplicação direta em dispositivos eletrônicos que exigem controle eficiente da condução, como transistores e diodos. Em resposta a esse problema, diferentes estratégias vêm sendo exploradas com o objetivo de induzir ou ampliar um gap eletrônico em derivados de grafeno, por meio de processos como oxidação [7–9], hidrogenação [10–12], fluoração [13–15] e outras formas de modificação estrutural e química [16, 17]. Paralelamente, cresce o interesse por materiais bidimensionais alternativos que apresentem gap intrínseco sem comprometer propriedades eletrônicas e estruturais desejáveis para aplicações tecnológicas [18].

Nesse contexto, estruturas porosas de carbono e alótropos relacionados ao grafeno sur-

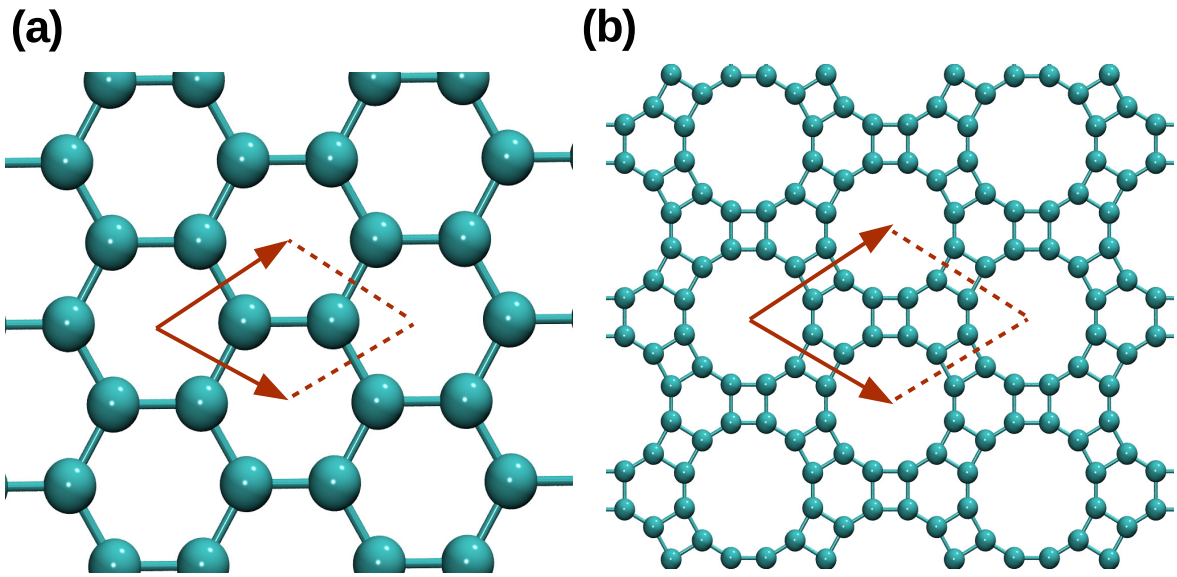


Figura 1: Representação das células unitárias do (a) grafeno e do (b) grafenileno.

gem como candidatos particularmente promissores, pois combinam conectividade atômica distinta com maior liberdade para o ajuste de propriedades por meio da geometria, das bordas, da composição e do empilhamento. Entre esses sistemas, destaca-se o grafenileno, também denominado *biphenylene carbon* (BPC), um alótropo bidimensional poroso de carbono proposto há várias décadas [19], posteriormente explorado por diferentes autores [20–23] e sintetizado mais recentemente [24]. Sua estrutura geométrica é inspirada na arquitetura do grafeno, mas apresenta uma unidade repetidora distinta, baseada no bifenileno [20], como ilustrado na Figura 4.1. Diferentemente do grafeno, o grafenileno não apresenta cones de Dirac e possui caráter semicondutor intrínseco, o que o torna particularmente interessante para o estudo de propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte em nanoescala [20, 24–26].

Por constituir o material central desta tese, é importante apresentar de forma mais detalhada o conhecimento acumulado até o momento sobre suas propriedades. Do ponto de vista estrutural, o grafenileno é formado exclusivamente por átomos de carbono organizados em uma rede contendo anéis de quatro, seis e doze lados. Sua estrutura cristalina pertence ao grupo espacial P6/mmm e contém nanoporos centrais definidos por anéis dodecagonais com diâmetro aproximado de 5.47 Å [27]. Além disso, sua energia de coesão é relativamente próxima à do grafeno, indicando estabilidade suficiente para aplicações e investigações fundamentais [28]. A coexistência de anéis quadrados, hexagonais e dodecagonais produz uma rede em que características quase ressonantes e não ressonantes se combinam de forma não trivial, resultando em uma topologia eletrônica singular.

Essas características têm motivado investigações sobre uma ampla variedade de aplicações do grafenileno, incluindo separação de gases [29, 30], armazenamento de lítio [31, 32],

catálise [33], dessalinização [34], armazenamento de energia limpa [35] e outras possibilidades relacionadas a materiais funcionais [1]. Seu gap eletrônico, da ordem de grandeza dos valores encontrados em semicondutores clássicos como silício e germânio, aliado ao caráter relativamente deslocalizado de seus orbitais de fronteira, faz desse material um candidato promissor para a construção de elementos fundamentais em nanoeletrônica baseada em carbono, como diodos e transistores [20, 36]. Há também estudos dedicados às suas propriedades excitônicas [22], topológicas [37] e às possibilidades de modulação de sua estrutura eletrônica, incluindo estratégias de ajuste do gap [38]. Apesar desses avanços, o estudo de nanoestruturas funcionais específicas de grafenileno, como nanoflocos com formato controlado, nanofitas, nanodispositivos, nanotubos, nanocones e nanoscrolls, ainda representa uma lacuna importante na literatura.

Nesse contexto, as simulações computacionais desempenham papel central. O avanço simultâneo dos métodos teóricos e da capacidade computacional tornou possível investigar materiais com elevado grau de detalhamento atomístico, permitindo testar hipóteses em condições próximas da realidade e antecipar tendências estruturais, eletrônicas, ópticas e de transporte antes mesmo de sua verificação experimental.

Entre os métodos disponíveis para o estudo da estrutura eletrônica da matéria condensada, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) consolidou-se como uma das abordagens mais bem-sucedidas, principalmente por oferecer um equilíbrio favorável entre precisão e custo computacional [39]. Sua ampla aplicação permitiu avanços significativos na compreensão de propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas de materiais em diferentes escalas. Entretanto, para sistemas de grande porte ou para investigações que exigem extensas amostragens estruturais e cálculos dependentes do tempo, o custo computacional da DFT pode tornar-se limitante.

Nesse contexto, métodos aproximados derivados da DFT assumem papel fundamental. Entre eles, o Density Functional Tight-Binding (DFTB) destaca-se por preservar os principais fundamentos da formulação de Kohn-Sham, ao mesmo tempo em que reduz significativamente o esforço computacional necessário para a resolução do problema eletrônico [40]. Essa característica torna o método particularmente atrativo para o estudo de sistemas contendo centenas ou milhares de átomos, bem como para análises sistemáticas envolvendo múltiplas geometrias e configurações estruturais.

Nas últimas décadas, o DFTB passou por intenso desenvolvimento metodológico, ampliando consideravelmente seu escopo de aplicação [41]. Atualmente, extensões da teoria permitem a descrição de estados excitados, processos dependentes do tempo, transporte eletrônico em sistemas abertos e simulações em larga escala [42–45]. Essas características tornam o método especialmente adequado para investigar nanoestruturas complexas, funcionalizações químicas, adsorção molecular e dispositivos eletrônicos baseados em materiais de baixa dimensionalidade.

Neste cenário, esta tese tem como foco o estudo teórico de nanoestruturas finitas de

grafenileno. O objetivo central consiste em compreender como geometria, tamanho, topologia de borda, defeitos e dopagem influenciam as propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte desses sistemas. Busca-se, em particular, estabelecer relações entre características atomísticas e propriedades funcionais, contribuindo para o entendimento dos mecanismos físicos que governam o comportamento de materiais bidimensionais porosos à base de carbono.

Para atingir esse objetivo, são empregadas simulações atomísticas baseadas em DFT, DFTB e em suas extensões para estados excitados e transporte quântico fora do equilíbrio. A investigação abrange desde nanoflocos finitos de grafenileno até arquiteturas de nanodispositivos, permitindo explorar diferentes regimes de confinamento eletrônico e suas possíveis implicações tecnológicas.

A tese está organizada de forma a conduzir o leitor dos fundamentos teóricos às aplicações desenvolvidas ao longo do trabalho. O Capítulo 1 apresenta os conceitos essenciais relacionados à DFT e ao DFTB, incluindo suas bases teóricas, principais aproximações e limitações. Também são introduzidas as extensões dependentes do tempo, tanto nas formulações de resposta linear quanto de propagação em tempo real, bem como o formalismo de funções de Green fora do equilíbrio empregado na descrição do transporte eletrônico em sistemas abertos.

O Capítulo 2 é dedicado ao estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de nanoflocos de grafenileno. São investigados os efeitos da geometria, do tamanho e da topologia de borda sobre a estrutura eletrônica desses sistemas, com especial atenção aos estados de fronteira e aos espectros de absorção óptica. Os resultados obtidos fornecem uma compreensão fundamental dos mecanismos pelos quais o confinamento eletrônico e as características estruturais controlam a resposta espectroscópica de nanoestruturas finitas.

No Capítulo 3, a análise é estendida para sistemas funcionalizados por metais de transição e moléculas adsorvidas. O foco recai sobre as modificações induzidas nas propriedades eletrônicas e ópticas dos nanoflocos, particularmente sobre as alterações observadas nos espectros de absorção. A partir dessa investigação, discute-se o potencial dessas nanoestruturas para detecção de moléculas tóxicas, estabelecendo relações entre mudanças estruturais locais e assinaturas espectrais passíveis de detecção experimental.

O Capítulo 4 aborda o transporte eletrônico em nanodispositivos baseados em grafenileno. São examinados fenômenos como condução coerente, retificação e modulação por potenciais externos em arquiteturas de dois e três terminais. Além de aprofundar a compreensão dos mecanismos de transporte nesses sistemas, os resultados revelam novas possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos nos quais nanoflocos de grafenileno atuam como elementos funcionais ativos.

Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões gerais da tese, sintetizando os principais resultados obtidos e discutindo perspectivas para investigações futuras.

Esta tese de doutorado é resultado de pesquisas desenvolvidas no Instituto de Geo-

ciências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), no período de agosto de 2022 a agosto de 2026, sob orientação do Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos, e contou também com participação no Institut Lumière Matière (iLM), da Université Claude Bernard Lyon 1, sob coorientação do Prof. Dr. Thomas Niehaus.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E METODOLÓGICOS

Este capítulo reúne os fundamentos teóricos e metodológicos que sustentam os cálculos realizados nesta tese. O objetivo é apresentar, de forma unificada, os principais elementos conceituais empregados na descrição das propriedades eletrônicas no estado fundamental, dos estados excitados e do transporte quântico em nanoestruturas. Para isso, parte-se da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT), que fornece a base formal para a descrição do estado fundamental eletrônico e, em seguida, introduz-se o método Tight-binding baseado na Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Tight-Binding*, DFTB), adotado nesta tese como abordagem computacional principal devido ao seu custo reduzido e à sua boa escalabilidade para sistemas de maior porte.

Na sequência, são discutidas as grandezas eletrônicas extraídas desses cálculos, bem como uma comparação entre DFT e DFTB realizada para um sistema representativo, com o objetivo de avaliar a consistência da aproximação adotada. Em seguida, são apresentados os fundamentos dos métodos dependentes do tempo, tanto na formulação de resposta linear quanto na abordagem de propagação em tempo real, destacando suas extensões no formalismo DFTB. Por fim, o capítulo introduz a teoria de transporte eletrônico em sistemas abertos por meio do formalismo de funções de Green fora do equilíbrio (NEGF), estabelecendo a base teórica necessária para os cálculos de corrente, transmissão, potencial eletrostático e correntes locais discutidos posteriormente.

1.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade constitui uma das abordagens mais importantes para o estudo da estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos. Sua relevância decorre

do fato de reformular o problema quântico eletrônico em termos da densidade eletrônica, que passa a desempenhar o papel de variável fundamental, em lugar da função de onda de muitos elétrons. Essa mudança reduz significativamente a complexidade formal do problema e permite a construção de métodos computacionalmente eficientes, adequados ao estudo de moléculas, sólidos e nanoestruturas.

Do ponto de vista prático, a DFT fornece um compromisso particularmente favorável entre custo computacional e precisão, razão pela qual se tornou uma ferramenta amplamente utilizada em física da matéria condensada, química quântica e ciência dos materiais. No entanto, sua formulação não elimina completamente as dificuldades do problema eletrônico: ela as reorganiza em torno do funcional de troca e correlação, cuja forma exata é desconhecida e precisa ser aproximada. Ainda assim, mesmo com aproximações relativamente simples, a DFT é capaz de descrever com boa confiabilidade uma ampla variedade de propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas.

1.2 DFT no estado fundamental

1.2.1 Problema eletrônico de muitos corpos

A descrição microscópica de um sistema formado por núcleos e elétrons parte, em princípio, do Hamiltoniano quântico completo. No contexto da estrutura eletrônica, é usual adotar a aproximação de Born–Oppenheimer, na qual o movimento nuclear e o movimento eletrônico são desacoplados com base na grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons. Nessa aproximação, os núcleos são tratados como fixos durante a resolução do problema eletrônico, de modo que o Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como

$$\hat{H}_e = -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{1.1}$$

em que o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo descreve a interação coulombiana elétron–núcleo e o terceiro corresponde à repulsão elétron–elétron.

A principal dificuldade do problema de muitos corpos está justamente no termo de interação elétron–elétron, que impede a separabilidade exata da função de onda total em produtos de funções de uma única partícula. Como consequência, a equação de Schrödinger associada ao sistema eletrônico torna-se inviável de ser resolvida exatamente para sistemas de interesse realista. Essa dificuldade motivou o desenvolvimento de abordagens aproximadas capazes de preservar a física essencial do problema sem exigir o tratamento explícito de toda a função de onda eletrônica de muitos corpos.

É nesse contexto que se insere a DFT. Em vez de buscar diretamente a função de onda do sistema, a teoria reformula o problema em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, uma quantidade que depende apenas de três coordenadas espaciais e que, no estado fundamental,

contém toda a informação necessária para determinar os observáveis eletrônicos do sistema.

1.2.2 Teoremas de Hohenberg–Kohn

A base formal da DFT foi estabelecida pelos teoremas de Hohenberg e Kohn [46]. Esses resultados mostram que o problema eletrônico de muitos corpos pode ser inteiramente formulado em termos da densidade eletrônica do estado fundamental.

O primeiro teorema de Hohenberg–Kohn estabelece que, para um sistema de elétrons interagentes no estado fundamental, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ determina univocamente o potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, a menos de uma constante aditiva. Como o potencial externo define o Hamiltoniano eletrônico, segue-se que a densidade do estado fundamental determina, em princípio, todas as propriedades eletrônicas do sistema. Em particular, a densidade deve satisfazer a condição de normalização

$$\int n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N, \tag{1.2}$$

onde N é o número total de elétrons.

A demonstração desse teorema pode ser feita por redução ao absurdo. Assume-se que dois potenciais externos distintos, $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ e $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, produzam a mesma densidade eletrônica de estado fundamental. Esses potenciais definiriam dois Hamiltonianos diferentes, $\hat{H}$ e $\hat{H}'$, com estados fundamentais Ψ e Ψ' e energias E e E', respectivamente. Aplicando o princípio variacional, obtém-se

$$E' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle, \tag{1.3}$$

ou seja,

$$E' < E + \int \left[v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \tag{1.4}$$

De forma análoga, trocando os papéis dos dois sistemas, obtém-se

$$E < E' + \int \left[v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \tag{1.5}$$

A soma das Eqs. (1.4) e (1.5) conduz à contradição $E + E' < E + E'$, o que mostra que dois potenciais externos distintos não podem gerar a mesma densidade de estado fundamental. Portanto, a densidade eletrônica determina univocamente o potencial externo.

O segundo teorema de Hohenberg–Kohn estabelece o caráter variacional da densidade eletrônica. Ele afirma que existe um funcional de energia $E[n]$ cuja densidade que o minimiza é precisamente a densidade eletrônica exata do estado fundamental. Para explicitar essa ideia, define-se o funcional universal

$$F[n] = T[n] + U[n], \tag{1.6}$$

onde $T[n]$ é a energia cinética e $U[n]$ representa a interação elétron–elétron. A energia total do sistema pode então ser escrita como

$$E[n] = F[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \tag{1.7}$$

O segundo teorema afirma que, para qualquer densidade admissível $n(\mathbf{r})$,

$$E[n] \geq E[n_0], \tag{1.8}$$

onde $n_0(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica exata do estado fundamental. Desse modo, o problema eletrônico é convertido em um problema variacional sobre a densidade.

Os dois teoremas mostram que a densidade eletrônica do estado fundamental contém toda a informação necessária para descrever o sistema. No entanto, eles não fornecem a forma explícita do funcional universal $F[n]$, que permanece desconhecida. O desafio prático da DFT consiste justamente em construir aproximações adequadas para esse funcional. A solução mais influente para esse problema foi proposta por Kohn e Sham, como discutido a seguir.

1.2.3 Equações de Kohn–Sham

A formulação de Kohn e Sham [47] tornou a DFT aplicável a sistemas reais ao introduzir um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que reproduz exatamente a mesma densidade eletrônica do sistema interagente no estado fundamental. A ideia central consiste em separar a parte conhecida e tratável do funcional de energia daquela que permanece desconhecida, concentrando toda a complexidade do problema no funcional de troca e correlação.

Nessa abordagem, a energia total é escrita como

$$E[n] = T_s[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int \frac{n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' + E_{xc}[n], \tag{1.9}$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema fictício de elétrons não interagentes com a mesma densidade $n(\mathbf{r})$, o terceiro termo é a energia de Hartree, que descreve a repulsão coulombiana clássica entre as densidades eletrônicas, e $E_{xc}[n]$ reúne todos os efeitos quânticos remanescentes de troca e correlação, além da diferença entre a energia cinética exata do sistema interagente e a energia cinética do sistema auxiliar.

A minimização variacional do funcional da Equação (1.9), sob a restrição de ortonormalidade dos orbitais de uma partícula, conduz ao conjunto de equações de Kohn–Sham,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \tag{1.10}$$

em que

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}' \tag{1.11}$$

é o potencial de Hartree, e

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{1.12}$$

é o potencial de troca e correlação. Reunindo todos os termos, define-se o potencial efetivo de Kohn–Sham,

$$v_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}) = v_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \tag{1.13}$$

A solução das equações de Kohn–Sham fornece os orbitais $\psi_i(\mathbf{r})$ e os respectivos autovalores ε_i do sistema auxiliar. A densidade eletrônica é então reconstruída a partir dos orbitais ocupados,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \tag{1.14}$$

onde f_i são os números de ocupação dos estados eletrônicos.

Como o potencial efetivo depende da própria densidade que se deseja determinar, as equações de Kohn–Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente. Em um cálculo típico, parte-se de uma densidade inicial $n_0(\mathbf{r})$, constrói-se o potencial $v_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})$, resolve-se a Equação (1.10), obtêm-se novos orbitais e, a partir deles, uma nova densidade eletrônica. Esse procedimento é repetido até que a densidade de entrada e a densidade de saída satisfaçam um critério de convergência previamente estabelecido.

Apesar da elegância formal da construção de Kohn–Sham, a teoria permanece dependente da forma aproximada de $E_{xc}[n]$. É justamente nesse termo que se concentram os efeitos mais sutis do problema de muitos corpos, de modo que a qualidade dos resultados obtidos por DFT está diretamente ligada à qualidade da aproximação empregada para o funcional de troca e correlação.

1.2.4 Funcionais de troca e correlação

O funcional de troca e correlação constitui o elemento aproximado central da DFT. Em princípio, ele deve conter todos os efeitos de troca decorrentes do caráter fermiônico dos elétrons, bem como as correlações eletrônicas que não são descritas nem pelo termo cinético do sistema auxiliar nem pela interação clássica de Hartree. Como sua forma exata é desconhecida, diferentes aproximações foram desenvolvidas ao longo do tempo, com distintos graus de sofisticação, custo computacional e poder preditivo.

De modo geral, esses funcionais podem ser organizados em uma hierarquia de complexidade crescente, que parte de aproximações locais e semilocais, e avança em direção a funcionais não locais. A escolha do funcional mais adequado depende do tipo de sistema estudado e das propriedades de interesse, já que diferentes aproximações tendem a apresentar desempenhos distintos para geometrias, energias relativas, gaps eletrônicos e

excitações.

Aproximação da densidade local (LDA)

Na aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*, LDA)[47], assume-se que a energia de troca e correlação em cada ponto do espaço depende apenas do valor local da densidade eletrônica naquele ponto. Essa aproximação é inspirada no modelo do gás de elétrons homogêneo, para o qual a energia de troca e correlação pode ser obtida com boa precisão. O funcional LDA pode ser escrito como

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\, \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))\, d\mathbf{r}, \tag{1.15}$$

onde $\varepsilon_{xc}(n)$ é a energia de troca e correlação por partícula do gás eletrônico homogêneo na densidade n.

A LDA costuma apresentar desempenho satisfatório em sistemas nos quais a densidade eletrônica varia de forma relativamente suave no espaço, como ocorre em muitos sólidos[48]. Em contrapartida, ela tende a ser menos precisa em situações em que a densidade apresenta forte inomogeneidade, como em moléculas, superfícies e ligações fortemente localizadas. Também é conhecido que funcionais locais frequentemente subestimam gaps eletrônicos e não descrevem adequadamente interações de caráter não local[49, 50].

GGA

Uma generalização natural da LDA consiste em incluir não apenas o valor local da densidade, mas também sua variação espacial. Isso leva aos funcionais do tipo GGA (*Generalized Gradient Approximation*)[51], nos quais a energia de troca e correlação depende simultaneamente de $n(\mathbf{r})$ e de seu gradiente $\nabla n(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}^{\mathrm{GGA}}[n] = \int f(n(\mathbf{r}),\nabla n(\mathbf{r}))\; d\mathbf{r}. \tag{1.16}$$

A inclusão do gradiente permite capturar de forma mais realista a inhomogeneidade da densidade eletrônica, o que geralmente resulta em melhorias na descrição de geometrias, energias de ligação e propriedades eletrônicas de moléculas e materiais reais. Entre os funcionais GGA mais utilizados estão PBE[52] e BLYP[53, 54], sendo o primeiro particularmente popular em física do estado sólido e ciência dos materiais. Em muitos contextos, a GGA representa um bom equilíbrio entre precisão e custo computacional, tornando-se uma escolha frequente em cálculos de referência[55, 56]. Nesta tese, o funcional PBE foi adotado como principal referência nos cálculos DFT e DFTB.

Funcionais híbridos

Os funcionais híbridos incorporam uma fração da troca exata de Hartree–Fock combinada com termos de troca e correlação provenientes da DFT[57]. Em termos gerais, sua motivação está na tentativa de corrigir limitações conhecidas dos funcionais locais e semilocais, em especial na descrição de gaps eletrônicos, níveis de fronteira e certos tipos de excitações eletrônicas. De forma esquemática, um funcional híbrido pode ser representado como

$$E_{xc}^{\mathrm{hyb}} = a\, E_x^{\mathrm{HF}} + (1-a)\, E_x^{\mathrm{DFT}} + E_c^{\mathrm{DFT}}, \tag{1.17}$$

em que a é um parâmetro que determina a fração de troca exata incluída.

Em muitos casos, funcionais híbridos fornecem resultados eletrônicos superiores aos obtidos com LDA ou GGA, sobretudo para sistemas moleculares e propriedades sensíveis à posição relativa dos níveis eletrônicos[58]. Entretanto, esse ganho de precisão vem acompanhado de um aumento significativo do custo computacional, especialmente em sistemas grandes ou periódicos. Por essa razão, embora desempenhem papel importante como referência metodológica, funcionais híbridos nem sempre são a escolha mais adequada quando o objetivo é estudar nanoestruturas extensas ou realizar cálculos em larga escala.

1.2.5 Correções de dispersão

As interações de van der Waals, também chamadas de forças de dispersão, têm origem em correlações eletrônicas de caráter essencialmente não local. Elas surgem das flutuações instantâneas na distribuição de carga de um átomo ou molécula, que induzem um momento de dipolo transitório e, por consequência, um momento de dipolo induzido correspondente em um átomo ou molécula vizinha. A interação atrativa resultante entre esses dipolos instantâneos e induzidos constitui a componente dispersiva da energia de interação intermolecular, presente mesmo entre espécies eletricamente neutras e sem momento de dipolo permanente.

Do ponto de vista formal, a energia de dispersão entre dois sistemas A e B suficientemente afastados pode ser obtida por meio da teoria de perturbação de segunda ordem aplicada à interação eletrostática entre suas densidades de carga, resultando em uma contribuição que decai assintoticamente como

$$E_{\mathrm{disp}}^{AB} \sim -\frac{C_6^{AB}}{R^6}, \tag{1.18}$$

em que R é a distância entre os centros de interação e C_6^{AB} é o coeficiente de dispersão de ordem mais baixa, associado ao termo dipolo–dipolo instantâneo. Termos de ordem superior, como os coeficientes C_8 e C_{10}, correspondem a contribuições dipolo–quadrupolo e quadrupolo–quadrupolo, respectivamente, e decaem mais rapidamente com a distância, sendo frequentemente desprezados em esquemas práticos.

A dificuldade central reside no fato de que esse tipo de correlação eletrônica de longo alcance não é capturado por funcionais de troca e correlação locais ou semilocais, como a LDA e a GGA apresentadas na seção anterior. Como esses funcionais dependem apenas da densidade eletrônica local e de seu gradiente em um mesmo ponto do espaço, eles são incapazes de descrever a correlação não local entre densidades eletrônicas espacialmente separadas, que é justamente a origem física da dispersão. Como consequência direta, cálculos de DFT baseados em LDA ou GGA subestimam sistematicamente interações dominadas por forças de van der Waals, como as que ocorrem em sistemas π-empilhados, complexos físissorvidos e materiais em camadas – situação relevante para as nanoestruturas de grafenileno estudadas nesta tese, nas quais efeitos de adsorção molecular e empilhamento desempenham papel importante. Esse mesmo problema se propaga para o método DFTB, uma vez que sua parametrização deriva diretamente de cálculos DFT com funcionais semilocais.

Para contornar essa limitação, diferentes esquemas de correção de dispersão foram desenvolvidos, variando desde potenciais empíricos simples até correções aditivas sistemáticas parametrizadas a partir de dados de referência. A seguir, discutem-se as abordagens mais relevantes para o contexto desta tese.

Potencial de Lennard-Jones

A descrição mais simples e historicamente mais utilizada para interações de van der Waals é o potencial de Lennard-Jones (LJ), que combina um termo atrativo de dispersão, proporcional a R^{-6}, com um termo repulsivo de curto alcance, proporcional a R^{-12}, associado à repulsão de troca decorrente da sobreposição das nuvens eletrônicas em distâncias curtas[59]. O potencial LJ entre um par de átomos i e j é escrito como

$$V_{\mathrm{LJ}}(R_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}}\right)^{6}\right], \tag{1.19}$$

em que R_{ij} é a distância entre os átomos, ε_{ij} representa a profundidade do poço de potencial e σ_{ij} é a distância na qual o potencial se anula. Os parâmetros ε_{ij} e σ_{ij} são, em geral, obtidos empiricamente ou por meio de regras de combinação a partir de parâmetros atômicos tabelados, como ocorre em campos de força clássicos do tipo UFF (Universal Force Field) [60] e em algumas parametrizações do próprio DFTB.

Apesar de sua simplicidade e baixo custo computacional, o potencial de Lennard-Jones possui limitações importantes: o expoente 12 do termo repulsivo não tem justificativa física rigorosa, sendo adotado majoritariamente por conveniência matemática, e os parâmetros ε_{ij} e σ_{ij} não capturam a dependência do ambiente químico local, isto é, não distinguem um átomo em diferentes estados de hibridização ou coordenação. Ainda assim, sua forma funcional simples segue amplamente empregada como ponto de partida para correções de

dispersão mais sofisticadas.

Aproximação de Slater–Kirkwood

Uma forma mais fundamentada de se obter os coeficientes de dispersão C_6 é a expressão de Slater–Kirkwood [61], originalmente derivada no contexto da teoria de perturbação aplicada a osciladores harmônicos acoplados. Nessa abordagem, o coeficiente de dispersão entre dois átomos i e j é escrito em termos de suas polarizabilidades atômicas estáticas α_i e α_j e do número efetivo de elétrons de valência N_i e N_j,

$$C_6^{ij} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{\sqrt{\alpha_i/N_i} + \sqrt{\alpha_j/N_j}}, \tag{1.20}$$

sendo N_i frequentemente aproximado pelo número de elétrons de valência do átomo livre. A vantagem central da expressão de Slater–Kirkwood é permitir a estimativa dos coeficientes de dispersão a partir de propriedades atômicas facilmente calculáveis, dispensando o ajuste de parâmetros empíricos independentes para cada par de átomos. Por essa razão, essa formulação foi historicamente adotada em uma das primeiras correções de dispersão desenvolvidas especificamente para o método DFTB, na qual a energia total é suplementada por um termo aditivo do tipo

$$E_{\text{disp}} = -\sum_{i<j} f_{\text{damp}}(R_{ij}) \, \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6}, \tag{1.21}$$

em que $f_{\text{damp}}(R_{ij})$ é uma função de amortecimento responsável por suprimir a divergência do termo R_{ij}^{-6} em distâncias curtas, região na qual a expansão assintótica da Equação (1.18) deixa de ser válida [62].

Correções DFT-D e o esquema de Grimme

Uma abordagem mais sistemática e amplamente adotada atualmente é a família decorreções DFT-D, desenvolvida principalmente por Grimme e colaboradores. Nesse esquema, a energia total do sistema é escrita como a soma da energia obtida por um cálculo de DFT (ou DFTB) convencional com um termo de correção de dispersão calculado de forma independente,

$$E_{\text{total}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}}, \tag{1.22}$$

de modo que a descrição eletrônica de curto alcance permanece a cargo do funcional de troca e correlação, enquanto a correlação não local de longo alcance é reintroduzida de forma aditiva e empírica.

Na formulação original (DFT-D2) [63], o termo de dispersão é escrito como uma soma

sobre pares atômicos,

$$E_{\mathrm{disp}}^{\mathrm{D2}} = -s_6 \sum_{i<j} f_{\mathrm{damp}}(R_{ij}) \, \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6}, \tag{1.23}$$

em que s_6 é um fator de escala dependente do funcional de troca e correlação utilizado, os coeficientes C_6^{ij} são tabelados a partir de dados atômicos de referência, e a função de amortecimento $f_{\mathrm{damp}}(R_{ij})$ tem a forma

$$f_{\mathrm{damp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_0 - 1)}}, \tag{1.24}$$

onde R_0 é a soma dos raios de van der Waals dos átomos i e j e d controla a suavidade da transição entre a região de curto alcance, na qual a correção é suprimida para evitar dupla contagem de efeitos já descritos pelo funcional de troca e correlação, e a região assintótica, na qual o comportamento em R_{ij}^{-6} é recuperado.

Versões posteriores, como o DFT-D3 [64], aprimoram esse esquema ao introduzir coeficientes C_6^{ij} e C_8^{ij} que dependem do ambiente químico local de cada átomo por meio do chamado número de coordenação fracionário, permitindo distinguir, por exemplo, um átomo de carbono hibridizado sp^2 de um hibridizado sp^3. Adicionalmente, a variante DFT-D3(BJ) [65], que incorpora o amortecimento proposto por Becke e Johnson [66], elimina a necessidade de um parâmetro de corte abrupto ao redefinir a função de amortecimento de modo que a correção de dispersão tenda a um valor constante, e não a zero, quando $R_{ij} \to 0$, o que melhora a descrição de distâncias de ligação e geometrias de equilíbrio em sistemas com interações intramoleculares de curto alcance.

1.2.6 Bases e implementações computacionais

A resolução das equações de Kohn–Sham requer a escolha de um conjunto de funções de base no qual os orbitais de uma partícula sejam expandidos. Em termos gerais, escreve-se

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \, \phi_\mu(\mathbf{r}), \tag{1.25}$$

onde $\{\phi_\mu\}$ representa o conjunto de base e $c_{\mu i}$ são os coeficientes de expansão. A substituição da Equação (1.25) nas equações de Kohn–Sham conduz, em geral, a um problema de autovalores generalizado,

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu} \, c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} \, c_{\nu i}, \tag{1.26}$$

em que

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{H}_{KS} | \phi_\nu \rangle \tag{1.27}$$

e

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \tag{1.28}$$

são, respectivamente, os elementos de matriz do Hamiltoniano de Kohn–Sham e da matriz de superposição. A escolha da base determina a forma explícita dessas matrizes e afeta diretamente o custo computacional, a convergência dos cálculos e a adequação do método a sistemas periódicos, moleculares ou nanoestruturados.

Ondas planas e pseudopotenciais

A expansão em ondas planas constitui uma escolha especialmente natural para sistemas periódicos, pois é compatível com a simetria translacional dos sólidos e se integra de forma direta ao formalismo de Bloch. Nesse caso, os orbitais de Kohn–Sham podem ser escritos como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}\, e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \tag{1.29}$$

onde $\mathbf{k}$ é um vetor da primeira zona de Brillouin, $\mathbf{G}$ é um vetor da rede recíproca e Ω é o volume da célula unitária no espaço real. Nessa representação, o operador cinético é diagonal no espaço recíproco,

$$\left\langle \mathbf{k}+\mathbf{G} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \mathbf{k}+\mathbf{G}' \right\rangle = \frac{|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2}{2}\, \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}, \tag{1.30}$$

o que torna a implementação particularmente conveniente.

Na prática, a base é truncada por uma energia de corte E_{cut}, de modo que apenas vetores $\mathbf{G}$ que satisfaçam

$$\frac{|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2}{2} \leq E_{\text{cut}} \tag{1.31}$$

são incluídos. Essa propriedade torna o método sistematicamente convergente: ao aumentar E_{cut}, amplia-se o espaço variacional e, consequentemente, melhora-se a precisão dos resultados.

Entretanto, orbitais fortemente oscilatórios próximos aos núcleos exigiriam energias de corte muito elevadas se todos os elétrons fossem tratados explicitamente. Por essa razão, introduzem-se pseudopotenciais, nos quais os elétrons de caroço são incorporados em um potencial efetivo, restando apenas os elétrons de valência como graus de liberdade explícitos. Em termos esquemáticos, substitui-se o potencial coulombiano nuclear singular por um potencial suavizado,

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \longrightarrow v_{\text{ps}}(\mathbf{r}), \tag{1.32}$$

construído de modo a reproduzir as propriedades de espalhamento dos estados de valência fora da região do caroço. Em formulações mais refinadas, como o formalismo PAW (*Projector Augmented-Wave method*), preserva-se a conexão entre as quantidades pseudo e *all-electron* por uma transformação linear apropriada.

A principal vantagem da base de ondas planas está, portanto, em sua neutralidade e sistematicidade: a base não é centrada em ligações ou em átomos específicos, e o critério

de convergência é bem controlado por E_{cut}. Por outro lado, essa representação tende a se tornar menos eficiente em sistemas finitos, pouco periódicos ou contendo grandes regiões de vácuo, já que a base se distribui uniformemente por todo o volume de simulação, inclusive em regiões nas quais a densidade eletrônica é desprezível.

Bases locais

Uma alternativa às bases de ondas planas consiste em expandir os orbitais eletrônicos em funções localizadas no espaço, tipicamente centradas nos átomos. No formalismo LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), os orbitais de Kohn–Sham são escritos como

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i}\, \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \tag{1.33}$$

onde $\phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ representa uma função de base localizada no átomo A, $\mathbf{R}_A$ é sua posição e $c_{\mu i}$ são os coeficientes de expansão do orbital i. Nessa representação, a solução das equações de Kohn–Sham passa a ser obtida por meio de um problema matricial envolvendo os elementos do Hamiltoniano e da matriz de superposição.

No contexto do DFTB, as funções de base são construídas a partir de orbitais pseudoatômicos localizados. Seguindo o procedimento proposto por Porezag [67], essas funções são representadas como combinações lineares de orbitais do tipo Slater e harmônicos esféricos,

$$\phi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{n,\alpha,l,m} a_{n\alpha lm}\, r^{l+n} e^{-\alpha r} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \tag{1.34}$$

onde $r = |\mathbf{r}|$, $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$ é o vetor unitário associado à direção de $\mathbf{r}$, Y_{lm} são os harmônicos esféricos e os coeficientes $a_{n\alpha lm}$ definem a combinação linear utilizada para representar cada orbital pseudoatômico.

Essas funções não são escolhidas arbitrariamente, mas obtidas a partir da solução autoconsistente de uma equação atômica de Kohn–Sham modificada,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V^{\text{psat}}(\mathbf{r})\right] \phi_\mu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\mu^{\text{psat}} \phi_\mu(\mathbf{r}), \tag{1.35}$$

em que o potencial efetivo pseudoatômico é dado por

$$V^{\text{psat}}(\mathbf{r}) = V_{\text{nucleus}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})] + V_{xc}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] + \left(\frac{r}{r_0}\right)^N. \tag{1.36}$$

O último termo corresponde a um potencial de confinamento, responsável por comprimir os orbitais em relação ao átomo isolado e produzir funções mais localizadas. Dessa forma, obtêm-se funções que descrevem mais adequadamente átomos envolvidos em ligações químicas, em contraste com os orbitais do átomo livre, tornando-as especialmente apropriadas para bases mínimas empregadas no DFTB.

Substituindo a expansão da Equação (1.33) nas equações de Kohn–Sham, obtém-se um problema de autovalores generalizado,

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \left(H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right) = 0, \tag{1.37}$$

em que

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{H}_{KS} | \phi_\nu \rangle, \qquad S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle. \tag{1.38}$$

Como as funções ϕ_μ são localizadas e, em geral, não ortogonais entre si, a matriz $S_{\mu\nu}$ não se reduz à identidade, o que caracteriza naturalmente uma base local não ortogonal. A consequência imediata dessa escolha é que tanto o Hamiltoniano quanto a matriz de sobreposição passam a refletir a localidade das interações. Muitos elementos $H_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ tornam-se exatamente nulos, ou numericamente desprezíveis, quando as funções ϕ_μ e ϕ_ν estão suficientemente afastadas. Isso conduz a matrizes esparsas e reduz substancialmente o custo computacional em sistemas grandes.

As bases locais são particularmente adequadas para moléculas, nanoestruturas finitas e materiais de baixa dimensionalidade, nos quais a ligação química e a distribuição eletrônica possuem caráter predominantemente local. Além disso, essa representação estabelece uma conexão direta com aproximações tight-binding, nas quais os elementos de matriz do Hamiltoniano e da sobreposição são interpretados em termos de interações entre orbitais localizados em diferentes sítios atômicos.

Esse é precisamente o contexto em que se insere o método DFTB. Nessa abordagem, utiliza-se uma base local mínima, normalmente restrita aos orbitais de valência, e a descrição eletrônica passa a depender explicitamente dos elementos $H_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$, calculados ou parametrizados a partir de quantidades derivadas da DFT. Assim, a escolha de bases locais não é apenas uma alternativa numérica eficiente, mas também o ponto de partida conceitual para a construção do formalismo tight-binding derivado da DFT empregado nesta tese.

1.2.7 DFT spin-polarizada

A formulação de Kohn–Sham apresentada nas seções anteriores descreve naturalmente sistemas de camada fechada, nos quais os elétrons ocupam os orbitais em pares com spins opostos, resultando em densidades eletrônicas idênticas para os canais de spin *up* e *down*. Essa hipótese deixa de ser válida para sistemas com número ímpar de elétrons, estados magnéticos ou átomos contendo orbitais d e f parcialmente preenchidos, situações comuns em materiais funcionalizados com metais de transição, como alguns daqueles investigados nesta tese. Nesses casos, torna-se necessário tratar explicitamente o grau de liberdade de spin por meio da DFT spin-polarizada, também conhecida como *spin-density functional*

theory (SDFT) ou formulação de Kohn–Sham não restrita (*unrestricted Kohn–Sham*, UKS) [68–70].

Na SDFT, a densidade eletrônica total $\rho(\mathbf{r})$ é decomposta em duas componentes associadas às projeções de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}), \tag{1.39}$$

sendo cada componente construída a partir de seu próprio conjunto de orbitais de Kohn–Sham,

$$\rho^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i^{\sigma} \left|\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})\right|^2, \qquad \sigma = \uparrow, \downarrow, \tag{1.40}$$

em que f_i^{σ} são os números de ocupação e $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ os orbitais associados ao canal de spin σ. É conveniente ainda definir a densidade de spin, ou magnetização local,

$$m(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}), \tag{1.41}$$

cuja integral sobre todo o espaço fornece o momento de spin total do sistema:

$$M = \int m(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N^{\uparrow} - N^{\downarrow}. \tag{1.42}$$

A generalização dos teoremas de Hohenberg–Kohn para sistemas polarizados em spin estabelece que o estado fundamental é determinado univocamente pelo par de densidades $\left(\rho^{\uparrow},\rho^{\downarrow}\right)$ [68, 70], de modo que o funcional da energia total passa a depender explicitamente dessas duas quantidades,

$$E\left[\rho^{\uparrow},\rho^{\downarrow}\right] = T_s\left[\rho^{\uparrow},\rho^{\downarrow}\right] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\,\rho(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}' + E_{xc}\left[\rho^{\uparrow},\rho^{\downarrow}\right]. \tag{1.43}$$

Nessa expressão, apenas a energia cinética do sistema auxiliar não interagente T_s e o funcional de troca e correlação E_{xc} dependem separadamente das duas componentes de spin. O termo de Hartree permanece função apenas da densidade eletrônica total, pois a interação coulombiana clássica independe da orientação do spin.

A minimização variacional da Equação (1.43) conduz a um conjunto de duas equações de Kohn–Sham acopladas, uma para cada canal de spin,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r})\right]\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\sigma}\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}), \qquad \sigma = \uparrow, \downarrow, \tag{1.44}$$

onde

$$v_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}\left[\rho^{\uparrow},\rho^{\downarrow}\right]}{\delta\rho^{\sigma}(\mathbf{r})}. \tag{1.45}$$

Como o potencial de troca e correlação pode assumir valores distintos para cada canal, os orbitais espaciais deixam de ser necessariamente iguais, isto é, $\psi_i^{\uparrow} \neq \psi_i^{\downarrow}$. Essa flexibilidade

permite descrever corretamente sistemas de camada aberta e estados magnéticos, nos quais a distribuição eletrônica difere entre elétrons de spin oposto. As duas equações são resolvidas de forma autoconsistente e simultânea, seguindo o mesmo ciclo iterativo já descrito para o caso não polarizado, porém agora atualizando as densidades $\rho^{\uparrow}(\mathbf{r})$ e $\rho^{\downarrow}(\mathbf{r})$ a cada passo.

As aproximações para o funcional de troca e correlação seguem a mesma hierarquia apresentada na Seção 1.2.4, sendo estendidas para incorporar explicitamente a dependência nas duas densidades de spin. Na aproximação da densidade local de spin (*Local Spin Density Approximation*, LSDA), obtida a partir do gás de elétrons homogêneo polarizado [68, 71],

$$E_{xc}^{\mathrm{LSDA}}\left[\rho^{\uparrow},\rho^{\downarrow}\right]=\int\rho(\mathbf{r})\,\varepsilon_{xc}\Big(\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}),\rho^{\downarrow}(\mathbf{r})\Big)\,d\mathbf{r}, \tag{1.46}$$

onde ε_{xc} corresponde à energia de troca e correlação por elétron do gás homogêneo polarizado. De modo análogo, os funcionais do tipo GGA e os funcionais híbridos introduzidos anteriormente possuem contrapartidas spin-polarizadas, nas quais a densidade e seu gradiente são substituídos pelos correspondentes pares $\left(\rho^{\uparrow},\nabla\rho^{\uparrow}\right)$ e $\left(\rho^{\downarrow},\nabla\rho^{\downarrow}\right)$ [57, 72]. Ao longo desta tese, sempre que necessário, foi empregada a versão spin-polarizada do funcional PBE, permitindo descrever adequadamente sistemas contendo elétrons desemparelhados e centros metálicos.

1.2.8 Limitações da DFT

Embora a DFT tenha se consolidado como uma das abordagens mais bem-sucedidas para o estudo da estrutura eletrônica, ela apresenta limitações conhecidas que devem ser levadas em conta na interpretação dos resultados. Uma das mais importantes é a tendência de muitos funcionais aproximados em subestimar os *band gaps* eletrônicos. Esse comportamento está relacionado, em parte, à ausência da chamada descontinuidade do potencial de troca e correlação. Em uma descrição exata da DFT, o potencial de troca e correlação sofre uma variação descontínua quando o número de elétrons atravessa um valor inteiro, contribuindo para o valor correto do *band gap*. Entretanto, funcionais aproximados, como LDA e GGA, variam suavemente com a densidade eletrônica e não reproduzem essa descontinuidade, levando à subestimação das energias dos estados desocupados.

Outro fator que contribui para esse comportamento é a presença do chamado erro de auto-interação. Em princípio, um elétron não deveria interagir com o campo eletrostático gerado por sua própria densidade eletrônica. No entanto, nos funcionais aproximados essa contribuição não é completamente cancelada pelo termo de troca, fazendo com que cada elétron experimente uma pequena interação espúria consigo mesmo. Como consequência, estados eletrônicos localizados tendem a ser artificialmente deslocalizados e suas energias podem ser descritas de forma menos precisa. Assim, diferenças de energia entre níveis ocupados e desocupados nem sempre podem ser interpretadas diretamente como observáveis

experimentais sem a devida cautela.

Além disso, certas classes de excitações eletrônicas, em especial aquelas com forte caráter de transferência de carga ou que envolvem correlação eletrônica mais complexa, podem ser descritas de forma insuficiente por aproximações locais ou semilocais usuais. Em sistemas com elétrons fortemente correlacionados, estados altamente localizados ou interações de dispersão relevantes, a qualidade dos resultados depende fortemente da escolha do funcional e, em alguns casos, pode exigir correções adicionais ou métodos eletrônicos mais sofisticados. Desse modo, embora a DFT forneça uma base formal rigorosa e extremamente útil, sua aplicação prática permanece condicionada às aproximações adotadas.

Essas limitações tornam-se ainda mais relevantes quando se deseja estudar sistemas grandes, séries extensas de estruturas ou propriedades que demandam múltiplos cálculos autoconsistentes, como espectros ópticos e transporte eletrônico. Nesses contextos, surge a necessidade de métodos aproximados que preservem os principais fundamentos físicos da DFT, mas com custo computacional significativamente menor. É precisamente nesse cenário que se insere o método Density Functional Tight-Binding (DFTB), apresentado na próxima seção.

1.3 Método Density Functional Tight-Binding

Apesar de sua grande eficiência e versatilidade, a DFT ainda apresenta custo computacional elevado quando aplicada a sistemas grandes ou a simulações avançadas como cálculo de transporte eletrônico e estados excitados. Nesse contexto, o método *Density Functional Tight-Binding* (DFTB) surge como uma aproximação derivada da DFT, construída de modo a preservar a estrutura conceitual do esquema de Kohn–Sham, mas com simplificações adicionais que reduzem substancialmente o custo numérico.[40, 41, 73, 74]. Em sua formulação usual, o DFTB pode ser entendido como uma expansão da energia de Kohn–Sham em torno de uma densidade de referência, combinada com uma representação em base local mínima e com aproximações de um e dois centros para os elementos de matriz do Hamiltoniano.

1.3.1 Da DFT à DFTB

O ponto de partida é a energia total de Kohn–Sham, escrita como funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$:

$$E[n] = \sum_i f_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{ext}} \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] + E_{II}, \tag{1.47}$$

onde f_i são os números de ocupação dos orbitais de Kohn–Sham ψ_i, v_{ext} é o potencial externo devido aos núcleos, $E_{xc}[n]$ é o funcional de troca e correlação, e E_{II} representa a

interação íon–íon.

A ideia central do DFTB consiste em introduzir uma densidade de referência $n_0(\mathbf{r})$, geralmente construída como superposição de densidades atômicas neutras, e escrever a densidade real como

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}). \tag{1.48}$$

A energia é então expandida perturbativamente em potências de $\delta n(\mathbf{r})$, retendo-se apenas os termos dominantes compatíveis com uma descrição do tipo tight-binding.

Essa construção mostra que o DFTB não é um modelo tight-binding puramente empírico, mas uma aproximação sistemática derivada da DFT. Ao mesmo tempo, a passagem para uma base local mínima e para elementos de matriz pré-parametrizados desloca o método para uma formulação muito mais leve do que a DFT autoconsistente convencional.

1.3.2 Expansão da energia até segunda ordem

Expandindo $E[n]$ em torno de n_0 até segunda ordem em δn, obtém-se uma decomposição natural da energia em três contribuições. Esquematicamente, a expressão pode ser escrita como

$$E[\delta n] \approx E_{\mathrm{BS}}[\delta n] + E_{\mathrm{coul}}[\delta n] + E_{\mathrm{rep}}, \tag{1.49}$$

onde E_{BS} é a energia de estrutura de bandas, E_{coul} descreve a energia associada às flutuações de carga, e E_{rep} reúne os termos remanescentes, incluindo contribuições íon–íon e correções não explicitamente tratadas na parte eletrônica.

O primeiro termo pode ser escrito em termos do Hamiltoniano de Kohn–Sham avaliado na densidade de referência, $\hat{H}^0 \equiv \hat{H}_{KS}[n_0]$:

$$E_{\mathrm{BS}} = \sum_i f_i \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle. \tag{1.50}$$

Esse termo corresponde à energia eletrônica obtida a partir do Hamiltoniano de referência $\hat{H}^0$. Na representação em bases locais, os elementos de matriz desse Hamiltoniano desempenham o mesmo papel dos parâmetros empregados em modelos tight-binding, como as energias de sítio e os acoplamentos entre orbitais. Dessa forma, a primeira contribuição da expansão recupera a estrutura característica da teoria tight-binding, porém com parâmetros obtidos a partir da DFT em vez de ajustados empiricamente.

A correção de segunda ordem associada às flutuações da densidade assume a forma

$$E_{\mathrm{coul}} = \frac{1}{2} \iint \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})\, \delta n(\mathbf{r}')} \right|_{n_0} \right] \delta n(\mathbf{r})\, \delta n(\mathbf{r}')\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'. \tag{1.51}$$

É justamente esse termo que, após discretização em cargas atômicas, dá origem à formulação autoconsistente de cargas, conhecida como SCC-DFTB (*Self-Consistent Charge*

DFTB).

Por fim, o termo E_{rep} agrupa as contribuições que dependem apenas da densidade de referência e as correções necessárias para que a energia total não seja reduzida apenas à soma dos autovalores ocupados. Na prática, essa contribuição é tratada por meio de potenciais repulsivos efetivos dependentes das distâncias interatômicas, cuja obtenção faz parte essencial da parametrização do método.

A formulação anterior torna-se operacional quando os orbitais de Kohn–Sham são expandidos em uma base local mínima de orbitais atômicos, de forma consistente com a notação já introduzida neste texto:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i}\, \phi_\mu(\mathbf{r}). \tag{1.52}$$

Substituindo a expansão da Equação (1.52) em E_{BS}, obtém-se

$$E_{\mathrm{BS}} = \sum_i f_i \sum_{\mu\nu} c^*_{\mu i}\, c_{\nu i}\, H^0_{\mu\nu}, \qquad H^0_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{H}^0 | \phi_\nu \rangle. \tag{1.53}$$

Com isso, a expressão padrão do DFTB de segunda ordem pode ser escrita como

$$E_{\mathrm{DFTB}} = \sum_i f_i \sum_{\mu\nu} c^*_{\mu i}\, c_{\nu i}\, H^0_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ})\, \Delta q_I\, \Delta q_J + \sum_{I<J} V^{IJ}_{\mathrm{rep}}(R_{IJ}), \tag{1.54}$$

em que I e J rotulam os átomos, $R_{IJ} = |\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I|$, $\Delta q_I = q_I - q^0_I$ representa a flutuação de carga no átomo I em relação ao átomo neutro de referência, γ_{IJ} descreve a interação efetiva entre essas flutuações, e V^{IJ}_{rep} é o potencial repulsivo de par.

1.3.3 Aproximações tight-binding e parametrização

Hamiltoniano de dois centros

A passagem da expansão formal da energia para uma implementação eficiente exige aproximações adicionais para os elementos de matriz $H^0_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$. No DFTB, a hipótese central é que esses elementos possam ser descritos principalmente a partir de contribuições locais e de pares atômicos, o que conduz à chamada aproximação de dois centros.

Para elementos diagonais, assume-se uma aproximação de um centro, na qual o potencial efetivo é tomado como essencialmente atômico. Para elementos fora da diagonal, quando ϕ_μ está centrado no átomo I e ϕ_ν no átomo J, adota-se a aproximação

$$H^0_{\mu\nu} \approx \left\langle \phi_\mu \left| -\frac{\nabla^2}{2} + v_{s,I}(\mathbf{r}) + v_{s,J}(\mathbf{r}) \right| \phi_\nu \right\rangle, \qquad \mu \in I,\, \nu \in J, \tag{1.55}$$

onde $v_{s,I}$ e $v_{s,J}$ representam potenciais efetivos associados aos átomos isolados ou confinados que entram na parametrização. Fisicamente, essa aproximação afirma que a contribu-

ição dominante para o acoplamento entre dois orbitais localizados provém dos próprios átomos aos quais esses orbitais pertencem, negligenciando explicitamente contribuições de três centros e de alcance mais longo no Hamiltoniano de referência.

A mesma filosofia se aplica à matriz de superposição,

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle, \tag{1.56}$$

de modo que a solução eletrônica continua sendo obtida a partir de um problema generalizado de autovalores, exatamente como na formulação geral discutida anteriormente:

$$\sum_\nu \left(H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right) c_{\nu i} = 0. \tag{1.57}$$

Arquivos Slater–Koster

Os elementos de matriz $H^0_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ não são recalculados integralmente a cada geometria, mas são tabulados previamente em função da distância interatômica e da natureza angular dos orbitais envolvidos. Essas tabelas constituem os chamados arquivos de Slater–Koster, que contêm integrais do tipo $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$, $pp\pi$, além dos análogos envolvendo orbitais d, quando necessário.

A utilidade dessa construção decorre do fato de que a dependência angular completa dos elementos de matriz pode ser reconstruída a partir de um pequeno conjunto de integrais radiais e das regras de transformação de Slater–Koster. Em outras palavras, para uma dada distância R_{IJ}, o problema tridimensional é reduzido a um conjunto limitado de funções tabeladas, a partir das quais se obtêm rapidamente os elementos de matriz para orientações arbitrárias dos orbitais no espaço.

Assim, os arquivos Slater–Koster codificam a parte eletrônica do método em uma forma compacta e transferível, tornando possível avaliar o Hamiltoniano e a superposição com custo muito inferior ao de um cálculo DFT completo. Essa eficiência, entretanto, é inseparável da qualidade da parametrização adotada e do domínio de sistemas para os quais ela foi construída.

Potencial repulsivo

O termo repulsivo do DFTB é escrito, em sua forma usual, como uma soma de contribuições de pares,

$$E_{\mathrm{rep}} = \sum_{I<J} V^{IJ}_{\mathrm{rep}}(R_{IJ}). \tag{1.58}$$

Embora a nomenclatura sugira apenas repulsão nuclear, esse termo incorpora, de maneira efetiva, várias contribuições remanescentes da decomposição da energia, inclusive correções associadas a Hartree e troca-correlação que não permanecem explicitamente na parte eletrônica de dois centros.

Por essa razão, $V_{\mathrm{rep}}^{IJ}(R)$ não deve ser interpretado como um potencial puramente eletrostático ou puramente clássico. Trata-se de um termo semi-empírico ou semi-*ab initio* ajustado para reproduzir energias, geometrias e, idealmente, forças de estruturas de referência obtidas em DFT ou em níveis teóricos superiores.

A parametrização do potencial repulsivo é reconhecidamente uma das etapas mais delicadas do desenvolvimento de conjuntos DFTB, pois sua transferibilidade depende do conjunto de estruturas usado no ajuste, da qualidade da parte eletrônica já parametrizada e do equilíbrio entre suavidade, curto alcance e fidelidade às referências. Em consequência, diferenças entre conjuntos parametrizados podem alterar de forma sensível comprimentos de ligação, energias relativas entre isômeros e estabilidade estrutural.

1.3.4 SCC-DFTB

A presença do termo quadrático em Δq_I na Equação (1.54) implica que o Hamiltoniano efetivo dependa da redistribuição de carga no sistema. Por essa razão, o método deve ser resolvido de forma autoconsistente, o que caracteriza a variante SCC-DFTB.

As cargas atômicas são usualmente definidas por análise populacional de Mulliken. Na notação adotada aqui, a população eletrônica do átomo I pode ser escrita como

$$q_I = \sum_i f_i \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu} \frac{1}{2} \left(c_{\mu i}^{*} c_{\nu i} S_{\mu\nu} + c_{\nu i}^{*} c_{\mu i} S_{\nu\mu} \right), \tag{1.59}$$

e, portanto,

$$\Delta q_I = q_I - q_I^0. \tag{1.60}$$

A interação efetiva entre essas flutuações é dada pela matriz γ_{IJ}. No tratamento mais simples, γ_{II} é identificado com o parâmetro de Hubbard do átomo I, enquanto, para $I \neq J$, $\gamma_{IJ}(R_{IJ})$ tende assintoticamente a $1/R_{IJ}$ e pode ser representado por uma forma amortecida compatível com distribuições de carga finitas. Uma forma frequentemente empregada é

$$\gamma_{IJ}(R_{IJ}) = \begin{cases} U_I, & I = J, \\ \dfrac{\mathrm{erf}(C_{IJ} R_{IJ})}{R_{IJ}}, & I \neq J, \end{cases} \tag{1.61}$$

onde $\mathrm{erf}(x)$ denota a função erro,

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2}\, dt, \tag{1.62}$$

e o parâmetro C_{IJ} depende da largura efetiva das distribuições de carga atômicas. A presença da função erro suaviza a interação coulombiana em curtas distâncias, refletindo o fato de que as cargas atômicas são descritas por distribuições espaciais finitas, ao mesmo tempo em que recupera o comportamento clássico $1/R_{IJ}$ quando a distância entre os

átomos é suficientemente grande.

A minimização da energia com respeito aos coeficientes $c_{\mu i}$, sob a restrição de ortonormalização generalizada, conduz a um Hamiltoniano efetivo dependente das cargas. Se $\mu \in I$ e $\nu \in J$, obtém-se

$$H_{\mu\nu} = H^0_{\mu\nu} + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_K \left(\gamma_{IK} + \gamma_{JK}\right) \Delta q_K. \tag{1.63}$$

Essa expressão mostra que a redistribuição de carga corrige os elementos de matriz do Hamiltoniano por meio de um potencial eletrostático médio associado aos átomos que suportam os orbitais μ e ν.

O ciclo SCC consiste, então, em partir de uma estimativa inicial para $\{\Delta q_I\}$, construir $H_{\mu\nu}$, resolver a Equação (1.57), recalcular as populações de Mulliken e iterar até convergência. Essa etapa é particularmente importante em sistemas heteroatômicos, polarizados, iônicos ou dopados, nos quais a transferência de carga desempenha papel relevante na estrutura eletrônica e nas energias relativas.

1.3.5 Correções de dispersão no DFTB

Como discutido na Seção 1.2.5, a ausência de correlação eletrônica não local em funcionais de troca e correlação semilocais impede que a DFT convencional descreva adequadamente interações de van der Waals. Uma vez que o método DFTB é construído a partir de uma parametrização derivada de cálculos DFT com funcionais desse mesmo tipo, essa limitação é naturalmente herdada pelo formalismo tight-binding. Como consequência, a energia total do DFTB, obtida a partir da soma entre o termo de estrutura de bandas, o termo repulsivo e a correção SCC,

$$E_{\mathrm{DFTB}} = E_{\mathrm{band}} + E_{\mathrm{rep}} + E_{\mathrm{SCC}}, \tag{1.64}$$

não contém, em sua formulação padrão, nenhuma contribuição associada à correlação de longo alcance responsável pelas interações dispersivas. Essa lacuna é particularmente relevante para os sistemas estudados nesta tese, nos quais efeitos de adsorção e fisissorção molecular em camadas de grafenileno dependem criticamente de uma descrição adequada das forças de dispersão.

A correção de dispersão é incorporada ao DFTB de forma inteiramente análoga ao esquema DFT-D discutido na Seção 1.2.5, isto é, como um termo aditivo independente do cálculo eletrônico autoconsistente,

$$E_{\mathrm{DFTB\text{-}D}} = E_{\mathrm{DFTB}} + E_{\mathrm{disp}}. \tag{1.65}$$

Essa separabilidade é uma consequência direta do caráter empírico e não autoconsistente

da correção de dispersão, que depende apenas das posições atômicas e das espécies químicas envolvidas, e não da densidade eletrônica obtida a partir do Hamiltoniano tight-binding.

No código computacional utilizado nesse trabalho – DFTB+, que será discutido posteriormente – vários esquemas distintos de correção de dispersão estão disponíveis, diferindo entre si quanto à origem dos coeficientes de dispersão e à forma da função de amortecimento empregada. Aqui destacaremos os três testados nessa tese: Lennard-Jones, Slater-Kirkwood e DFT-D3.

Lennard-Jones

No DFTB+, o modelo de dispersão de Lennard-Jones segue a formulação de Zhechkov [75], na qual o potencial de par entre dois átomos i e j é escrito de forma seccionada,

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} d_{ij}\left[-2\left(\frac{r_{ij}}{r}\right)^6 + \left(\frac{r_{ij}}{r}\right)^{12}\right], & r \geq r_0, \\ U_0 + U_1 r^5 + U_2 r^{10}, & r < r_0, \end{cases} \tag{1.66}$$

em que r_0 é a distância na qual o potencial deixa de ser repulsivo e passa a ser atrativo. Os parâmetros de par d_{ij} e r_{ij} são construídos a partir de parâmetros atômicos individuais d_i, d_j, r_i e r_j por meio da média geométrica,

$$d_{ij} = \sqrt{d_i d_j}, \qquad r_{ij} = \sqrt{r_i r_j}, \tag{1.67}$$

enquanto os coeficientes U_0, U_1 e U_2 são determinados de modo a garantir a continuidade e a suavidade (até a segunda derivada) do potencial em $r = r_0$. Os parâmetros atômicos d_i e r_i podem ser especificados manualmente para cada espécie química ou, mais comumente, obtidos diretamente do campo de força UFF (*Universal Force Field*) [60], exatamente como adotado na parametrização original desse esquema para o DFTB.

Slater-Kirkwood

O modelo de dispersão de Slater-Kirkwood, também implementado no DFTB+, segue a formulação descrita por Elstner [62]. Diferentemente do esquema de Lennard-Jones, esse modelo requer, para cada átomo do sistema, três parâmetros: polarizabilidade atômica, raio de van der Waals e carga efetiva. Como esses parâmetros dependem da coordenação local de cada átomo, átomos de uma mesma espécie química podem assumir valores distintos conforme seu ambiente químico, sendo possível fornecê-los manualmente para cada átomo do sistema por meio da diretiva `PolarRadiusCharge`.

O coeficiente de dispersão entre um par de átomos α e β é obtido a partir das polari-

zabilidades individuais p_α, p_β e dos coeficientes atômicos C_6^α, C_6^β por meio da expressão

$$C_6^{\alpha\beta} = \frac{2\, C_6^\alpha C_6^\beta\, p_\alpha p_\beta}{p_\alpha^2 C_6^\beta + p_\beta^2 C_6^\alpha}, \tag{1.68}$$

e a contribuição de dispersão à energia total é dada por

$$E_{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} f(R_{\alpha\beta})\, C_6^{\alpha\beta}\, \left(R_{\alpha\beta}\right)^{-6}, \tag{1.69}$$

em que $f(R_{\alpha\beta})$ é a função de amortecimento responsável por suprimir a divergência do termo $R_{\alpha\beta}^{-6}$ em distâncias curtas, análoga à Equação (1.21) discutida na Seção 1.2.5.

Correção DFT-D3 aplicada ao DFTB

Uma descrição mais precisa é obtida transplantando diretamente o esquema DFT-D3 de Grimme, apresentado nas Equações (1.23)–(1.24), para o contexto do DFTB [64, 65]. Como os coeficientes C_6^{ij} e C_8^{ij} do DFT-D3 dependem apenas do número atômico e do número de coordenação fracionário – uma medida do ambiente químico local construída unicamente a partir da geometria –, essa correção é diretamente transferível entre diferentes níveis de teoria eletrônica, incluindo o DFTB. Nesse caso, a energia de dispersão total é escrita como

$$E_{\text{disp}}^{\text{D3}} = -\sum_{i<j} \left[s_6\, f_{\text{damp},6}(R_{ij})\, \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} + s_8\, f_{\text{damp},8}(R_{ij})\, \frac{C_8^{ij}}{R_{ij}^8} \right], \tag{1.70}$$

em que os fatores de escala globais s_6 e s_8, bem como os parâmetros a_1 e a_2 que definem as funções de amortecimento, precisam ser reajustados especificamente para cada conjunto de parametrização Slater-Koster do DFTB. Esse reajuste é necessário porque parte da interação de curto e médio alcance já é efetivamente absorvida pelo termo repulsivo E_{rep} durante a construção da parametrização, de modo que a aplicação direta dos parâmetros originais do DFT-D3, otimizados para funcionais DFT completos, resultaria em dupla contagem de energia de ligação nessa região.

1.3.6 DFTB spin-polarizado

De forma análoga à extensão da DFT convencional para a formulação spin-polarizada apresentada na Seção 1.2.7, o método DFTB também pode ser generalizado para tratar explicitamente o grau de liberdade de spin, dando origem ao chamado DFTB spin-polarizado (*spin-polarized DFTB*) [76, 77]. Essa extensão é indispensável para a descrição adequada de sistemas com elétrons desemparelhados, momentos magnéticos locais ou centros metálicos com camadas d parcialmente preenchidas, situação recorrente nas nanoestruturas de grafenileno funcionalizadas com átomos de metais de transição estudadas nesta tese.

No formalismo SCC-DFTB não polarizado, a energia total é obtida a partir de uma expansão de segunda ordem da energia de Kohn–Sham em torno de uma densidade de referência $\rho_0(\mathbf{r})$, na qual o termo de segunda ordem descreve a resposta do sistema a flutuações de carga de Mulliken Δq_A em cada átomo A, dando origem ao termo autoconsistente E_{SCC} da Eq. (1.64). A generalização spin-polarizada segue a mesma lógica, porém introduzindo, além da variável de carga, uma variável associada à polarização de spin em cada camada atômica.

Define-se, para cada átomo A e cada momento angular l de sua base de valência, a população de Mulliken decomposta por canal de spin, $n_A^{l\sigma}$, com $\sigma = \uparrow, \downarrow$. A partir dela, constrói-se a polarização de spin local

$$p_A^l = n_A^{l\uparrow} - n_A^{l\downarrow}, \tag{1.71}$$

que desempenha, no contexto do DFTB, um papel equivalente ao da densidade de spin $m(\mathbf{r})$ definida na Equação (1.41) para a DFT convencional, porém projetada sobre a base local mínima do formalismo tight-binding.

A energia total do DFTB spin-polarizado é então escrita como a soma da energia SCC usual com um termo adicional de segunda ordem na polarização de spin,

$$E_{\mathrm{DFTB}}^{\mathrm{spin}} = E_{\mathrm{band}} + E_{\mathrm{rep}} + E_{\mathrm{SCC}} + \frac{1}{2}\sum_A \sum_{l,l'} W_A^{ll'}\, p_A^l\, p_A^{l'}, \tag{1.72}$$

em que os coeficientes $W_A^{ll'}$ são chamados de constantes de acoplamento de spin atômicas. Esses coeficientes desempenham, para o grau de liberdade de spin, papel análogo ao dos parâmetros de dureza química (*Hubbard U*) empregados no termo de carga E_{SCC}, estando diretamente relacionados aos parâmetros de troca de Hund, e são determinados a partir de cálculos DFT spin-polarizados atômicos de referência, sem exigir parâmetros ajustáveis adicionais.

A dependência de spin é introduzida diretamente nos elementos de matriz do Hamiltoniano tight-binding. Para um orbital μ pertencente à camada l do átomo A, o elemento de Hamiltoniano correspondente ao canal de spin σ passa a ser escrito como

$$H_{\mu\nu}^{0,\sigma} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \left(\gamma_{AC} + \gamma_{BC}\right) \Delta q_C + \frac{\sigma}{2} S_{\mu\nu} \sum_{l'} W_A^{ll'}\, p_A^{l'}, \tag{1.73}$$

onde $\sigma = +1$ para o canal *up* e $\sigma = -1$ para o canal *down*, e o segundo termo à direita corresponde à correção de carga autoconsistente presente no DFTB não polarizado. Dessa forma, os dois canais de spin passam a ser descritos por Hamiltonianos efetivos distintos, $H^{0,\uparrow}$ e $H^{0,\downarrow}$, cuja diagonalização fornece autovalores e autovetores próprios de cada canal, de forma inteiramente análoga às duas equações de Kohn–Sham acopladas da Equação (1.44).

A resolução autoconsistente do problema spin-polarizado no DFTB envolve, portanto, a

atualização simultânea de dois conjuntos de grandezas a cada ciclo iterativo: as flutuações de carga de Mulliken Δq_A, associadas à neutralidade de carga global do sistema, e as polarizações de spin p_A^l, associadas ao momento magnético local. O ciclo autoconsistente é considerado convergido quando ambas as grandezas satisfazem os critérios de tolerância previamente estabelecidos, de modo simultâneo.

O tratamento spin-polarizado é indispensável para a descrição correta dos nanoflocos de grafenileno funcionalizados com metais de transição que serão discutidos no Capítulo 3, uma vez que átomos como Sc, Ti, Fe, Co e Ni podem induzir momentos magnéticos locais não nulos ao se ligarem à estrutura porosa do grafenileno, alterando tanto a densidade de estados quanto a resposta óptica do sistema. Nesses casos, a energia total obtida em cálculos spin-restritos pode diferir significativamente da energia do estado fundamental verdadeiro, levando a geometrias de equilíbrio, gaps eletrônicos e energias de adsorção incorretos. Por essa razão, todos os sistemas contendo metais de transição analisados nesta tese foram tratados dentro do formalismo spin-polarizado, com a multiplicidade de spin determinada a partir da configuração eletrônica de menor energia entre os estados testados.

1.3.7 Vantagens e limitações do DFTB

A principal vantagem da DFTB é combinar uma descrição da estrutura eletrônica derivada da DFT com custo computacional significativamente menor. Isso a torna especialmente útil em cálculos com grande número de átomos, na investigação de diferentes configurações estruturais, em simulações de dinâmica molecular, em amostragens estatísticas e em estudos que exigem a avaliação repetida de muitas geometrias.

Do ponto de vista metodológico, o formalismo também preserva uma interpretação bastante transparente da estrutura eletrônica. A disponibilidade explícita de orbitais, populações atômicas, ordens de ligação e densidades projetadas torna o método particularmente conveniente para análises químicas e físicas de sistemas complexos.

Por outro lado, a aproximação DFTB não deve ser entendida como equivalente quantitativo universal da DFT. Sua precisão depende fortemente da base mínima, da aproximação de dois centros, da forma escolhida para o termo repulsivo e, sobretudo, da qualidade e transferibilidade da parametrização utilizada.

Além disso, a descrição de interações não covalentes, polarização fina, efeitos de autointeração, estados excitados de transferência de carga e propriedades fora do domínio da parametrização padrão podem exigir extensões específicas, como correções de dispersão, DFTB3 (expansão da energia da DFT até 3^a ordem), esquemas de polarização adicional ou variantes de longo alcance. Consequentemente, a DFTB deve ser vista como um método intermediário entre modelos tight-binding semiempíricos e a DFT completa: suficientemente fundamentada para preservar a física eletrônica essencial, mas ainda dependente

de aproximações fortes e de um uso criterioso de seus conjuntos de parâmetros.

1.4 Grandezas eletrônicas calculadas

Uma vez determinada a estrutura eletrônica do sistema, diferentes observáveis podem ser construídos. Essas grandezas permitem relacionar composição química, distribuição espacial dos estados eletrônicos e propriedades funcionais como condutividade, resposta óptica e transporte eletrônico. Em particular, nesta tese serão utilizados descritores espectrais e espaciais capazes de identificar a contribuição de átomos, orbitais e regiões específicas do sistema para os estados eletrônicos de interesse.

1.4.1 Densidade de estados total

A densidade de estados total (*Density of States*, DOS) mede o número de estados eletrônicos disponíveis por unidade de energia. Em sua forma mais geral, para um conjunto de níveis discretos $\{\varepsilon_\alpha\}$, pode-se escrever

$$D(\varepsilon) = \sum_\alpha \delta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha), \tag{1.74}$$

onde o índice α representa os estados eletrônicos do sistema. Em sistemas finitos, essa expressão resulta em um conjunto de picos discretos, que são posteriormente convoluídos com uma função de alargamento para facilitar a visualização e a comparação entre diferentes estruturas. Na prática, substitui-se a delta de Dirac por uma função suavizada, como uma gaussiana,

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha) \;\longrightarrow\; g_\eta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha) = \frac{1}{\eta\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_\alpha)^2}{\eta^2}\right], \tag{1.75}$$

ou, alternativamente, por um perfil lorentziano,

$$L_\eta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\varepsilon - \varepsilon_\alpha)^2 + \eta^2}, \tag{1.76}$$

que produz picos com caudas mais longas do que a gaussiana. Enquanto o alargamento gaussiano é frequentemente utilizado para suavizar espectros discretos e melhorar sua visualização, o perfil lorentziano é particularmente útil quando se deseja representar o alargamento natural de níveis eletrônicos associado a tempos de vida finitos ou ao acoplamento com outros graus de liberdade. Em ambos os casos, o parâmetro η controla a largura dos picos e, consequentemente, a resolução espectral.

A interpretação física da DOS é direta: regiões de energia onde $D(\varepsilon)$ é elevada correspondem a uma alta concentração de estados eletrônicos, enquanto intervalos em que $D(\varepsilon) = 0$ caracterizam lacunas espectrais. Em conjunto com a ocupação desses estados

eletrônicos, determinada pela posição do nível de Fermi, a DOS constitui uma importante ferramenta para distinguir materiais metálicos, semicondutores e isolantes. Além disso, sua análise permite identificar a distribuição dos estados ocupados e desocupados, fornecendo informações sobre a estrutura eletrônica do sistema.

1.4.2 Densidade de estados projetada

Embora a DOS total forneça uma visão global do espectro, ela não informa quais átomos, orbitais ou regiões espaciais são responsáveis pelos estados em um dado intervalo de energia. Para esse fim, introduz-se a densidade de estados projetada (*Projected Density of States*, PDOS), obtida a partir da projeção dos autovetores sobre subespaços escolhidos da base eletrônica.

Em uma formulação abstrata, a PDOS associada a um subespaço A pode ser escrita como

$$D_A(\varepsilon) = \sum_{\alpha} w_{\alpha}^{(A)}\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}), \tag{1.77}$$

onde $w_{\alpha}^{(A)}$ mede a fração do estado α contida no subespaço A. Dependendo do problema, A pode representar um átomo, um conjunto de átomos, um orbital atômico específico, um canal de momento angular ou ainda um fragmento molecular.

Como a DFTB emprega uma base local não ortogonal, é natural definir essas projeções em termos de populações de Mulliken por estado. Para um dado estado i, a contribuição eletrônica associada ao átomo I pode ser escrita como

$$q_{I,i} = \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu} \frac{1}{2} \left(c_{\mu i}^{*} c_{\nu i} S_{\mu\nu} + c_{\nu i}^{*} c_{\mu i} S_{\nu\mu} \right), \tag{1.78}$$

de modo que a projeção atômica da densidade de estados torna-se

$$D_I(\varepsilon) = \sum_{i} q_{I,i}\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_i). \tag{1.79}$$

De forma análoga, pode-se definir uma projeção por canal angular. Se $\mu \in (I,l)$ denota orbitais da base pertencentes ao átomo I com momento angular l, então a contribuição parcial $q_{I,i}^{(l)}$ de cada estado pode ser construída restringindo a soma da Equação (1.78) ao subconjunto correspondente. Com isso, obtém-se a PDOS resolvida em momento angular,

$$D_l(\varepsilon) = \sum_{i} \sum_{I} q_{I,i}^{(l)}\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \tag{1.80}$$

o que permite distinguir, por exemplo, contribuições de caráter s, p ou d em diferentes regiões do espectro.

Essa decomposição é particularmente útil na análise de dopagem, defeitos e hetero-estruturas. Em sistemas contendo átomos substitucionais ou adsorbatos, por exemplo, a

PDOS permite identificar se estados próximos ao nível de Fermi têm origem no hospedeiro, no dopante ou em uma hibridização entre ambos, o que é essencial para interpretar modificações no gap, na resposta óptica e no transporte eletrônico.

1.4.3 Densidade local de estados

A densidade local de estados (*Local Density of States*, LDOS) introduz resolução espacial explícita na descrição espectral. Em uma representação no espaço real, ela é definida por

$$\rho(\mathbf{r},\varepsilon) = \sum_{\alpha} |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 \, \delta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha), \tag{1.81}$$

de modo que a integração sobre todo o espaço recupera a densidade de estados total,

$$D(\varepsilon) = \int \rho(\mathbf{r},\varepsilon) \, d\mathbf{r}. \tag{1.82}$$

A Equação (1.81) é particularmente útil para visualizar onde, no espaço, se concentram os estados eletrônicos de determinada energia. Em aplicações práticas, frequentemente se escolhe uma energia ε_0 e um alargamento finito η, construindo-se uma densidade ponderada em uma janela espectral ao redor de ε_0. Essa estratégia permite mapear estados de borda, estados de defeito, estados localizados em dopantes ou canais preferenciais de condução.

No contexto da DFTB, também é útil definir uma versão discreta da LDOS com resolução atômica. Usando as populações $q_{I,i}$ da Equação (1.78), escreve-se

$$\mathrm{LDOS}_I(\varepsilon) = \sum_{i} q_{I,i} \, \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \tag{1.83}$$

ou, mais geralmente, para uma região R composta por um subconjunto de átomos,

$$\mathrm{LDOS}_R(\varepsilon) = \sum_{I \in R} \mathrm{LDOS}_I(\varepsilon). \tag{1.84}$$

Essa forma é bastante conveniente em nanoestruturas e dispositivos, pois permite acompanhar a distribuição espacial de estados eletrônicos sem a necessidade de reconstruir completamente a função de onda em uma malha tridimensional. Em problemas de transporte, por exemplo, a LDOS pode revelar se um estado próximo ao nível de Fermi está distribuído ao longo de todo o canal condutor ou se permanece confinado em uma borda, impureza ou região de contato, o que tem impacto direto na transmissão eletrônica.

1.4.4 Gap eletrônico

Uma grandeza central na caracterização eletrônica é o gap, cuja definição depende da natureza do sistema considerado. Em sistemas finitos, como moléculas e nanoestruturas

isoladas, a definição mais usual é o gap HOMO–LUMO,

$$E_g^{\mathrm{HL}} = \varepsilon_{\mathrm{LUMO}} - \varepsilon_{\mathrm{HOMO}}, \tag{1.85}$$

onde $\varepsilon_{\mathrm{HOMO}}$ e $\varepsilon_{\mathrm{LUMO}}$ são, respectivamente, as energias do orbital molecular ocupado de maior energia e do orbital desocupado de menor energia.

Do ponto de vista físico, o gap controla diversas propriedades fundamentais, como absorção óptica de baixa energia, ativação térmica de portadores e comportamento condutor do sistema. Entretanto, como discutido na seção anterior, diferenças entre autovalores de partícula única não devem ser interpretadas automaticamente como observáveis experimentais exatos, sobretudo quando se utilizam funcionais aproximados ou métodos derivados da DFT.

No caso da DFT e, por extensão, da DFTB parametrizada a partir dela, a comparação quantitativa de gaps com valores experimentais deve ser feita com cautela. Em particular, a ausência da descontinuidade derivativa do funcional de troca e correlação – isto é, da variação descontínua que o potencial de troca e correlação deveria apresentar quando o número de elétrons atravessa um valor inteiro – juntamente com o erro de auto-interação residual e as aproximações adicionais associadas à base mínima e à parametrização podem conduzir a subestimações sistemáticas do gap. Dessa forma, nesta tese, essa grandeza será empregada principalmente como um descritor comparativo entre diferentes estruturas e composições, em vez de ser interpretada como uma previsão quantitativa exata do valor experimental.

1.4.5 Visualização de orbitais

Além de grandezas espectrais integradas, a inspeção direta dos orbitais eletrônicos fornece informação importante sobre a natureza das excitações, a localização de carga e os caminhos preferenciais para condução. Como os orbitais são expandidos na base local segundo a equação 1.52, é possível reconstruir numericamente $\psi_i(\mathbf{r})$ ou sua densidade associada $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ em uma malha espacial e representá-las por meio de isosuperfícies.

Na prática, a análise costuma se concentrar nos orbitais de fronteira, em particular HOMO, LUMO e estados próximos a eles. A distribuição espacial desses orbitais permite distinguir situações em que a excitação envolve estados deslocalizados ao longo de toda a nanoestrutura, estados confinados em defeitos ou bordas, ou ainda estados predominantemente associados a dopantes, contatos ou grupos funcionais específicos.

A interpretação física dessas imagens é especialmente útil quando combinada com DOS, PDOS e LDOS. Um pico na DOS próximo ao nível de Fermi, por exemplo, pode ser atribuído a um estado localizado em um átomo substitucional por meio da PDOS, enquanto a visualização do orbital correspondente permite verificar se tal estado permanece estritamente confinado ou se se hibridiza com a rede hospedeira.

Em estudos de absorção óptica e transporte eletrônico, essa análise torna-se ainda mais relevante. Transições eletrônicas tendem a depender fortemente da superposição espacial entre estados ocupados e desocupados, enquanto a eficiência de um canal de transporte está diretamente relacionada ao grau de deslocalização dos estados que participam da condução. Dessa forma, a visualização de orbitais atua como um complemento natural às grandezas espectrais discutidas anteriormente, fornecendo uma interpretação microscópica dos resultados eletrônicos.

1.5 Comparação entre DFT e DFTB

Até este ponto, o capítulo se dedicou a apresentar o arcabouço teórico da DFT e da DFTB, incluindo suas aproximações de troca e correlação, as correções de dispersão e a extensão spin-polarizada. Antes de prosseguir com os demais formalismos teóricos necessários para a interpretação dos resultados desta tese, cabe aqui uma pausa deliberada na exposição formal da teoria para antecipar, por meio de exemplos numéricos concretos, até onde vão os erros introduzidos pelas aproximações da DFTB frente à DFT – de modo que o leitor disponha, desde já, de um referencial quantitativo para interpretar criticamente os resultados apresentados nos capítulos seguintes.

Como a aproximação principal adotada nesta tese é a DFTB, é importante avaliar em que medida essa aproximação reproduz as tendências obtidas em cálculos de DFT para um sistema representativo. O objetivo dessa comparação não é exigir concordância quantitativa exata entre os dois métodos, mas verificar se as grandezas mais relevantes para a interpretação física, em particular energias relativas de adsorção e descritores eletrônicos qualitativos, permanecem descritas de forma consistente ao se passar da DFT para a DFTB.

Com esse propósito, as duas subseções seguintes apresentam testes de validação realizados ao longo deste trabalho, os quais também integram os resultados publicados no Capítulo 3 e no artigo publicado correspondente. Esses testes servem para justificar a utilização da DFTB como método principal nas investigações desenvolvidas nesta tese.

1.5.1 Validação por energias de adsorção

Como etapa de validação, foi realizada uma comparação direta entre energias de adsorção obtidas em DFT e em DFTB para sistemas representativos. Para isso, escolheu-se a molécula de coroneno ($C_{24}H_{12}$) como sistema-modelo – um hidrocarboneto policíclico aromático plano, formado por seis anéis benzênicos fundidos em torno de um anel central, frequentemente utilizado na literatura como um modelo reduzido de folhas de grafeno –, por preservar a física essencial de flocos aromáticos conjugados e, ao mesmo tempo, permitir cálculos de DFT com custo computacional muito menor do que aquele exigido pelas

nanoestruturas maiores analisadas nos demais capítulos. Sobre esse floco foram adsorvidos os mesmos metais de transição considerados nos sistemas principais da tese, definindo assim um conjunto reduzido, porém fisicamente representativo, para a comparação metodológica. Esses sistemas serão chamados de TM/Cor, com TM sendo cada um dos metais de transição estudados.

Os cálculos de DFT foram realizados com o pacote `NWChem`[78], um código de estrutura eletrônica de código aberto amplamente utilizado para cálculos de DFT em moléculas e sólidos, empregando o funcional GGA PBE[51] – já discutido de forma geral na Seção 1.2.4 – e a base gaussiana `def2-SVP`[79], um conjunto de funções de base de qualidade valência desdobrada (*split-valence*) com funções de polarização, adequado para cálculos de estrutura eletrônica em sistemas moleculares de tamanho moderado. Foram adotados critérios estritos de convergência, tanto para o procedimento autoconsistente quanto para as otimizações geométricas.[1]

Nos cálculos de DFTB foram empregados os mesmos conjuntos de parâmetros Slater-Koster utilizados ao longo da tese, a saber, `mio-1-1` [80] – conjunto de parametrização padrão para elementos leves como H, C, N e O – para os elementos leves da rede, e `trans3d` [81] – uma extensão spin-polarizada desse conjunto, esenvolvida especificamente para incluir metais de transição da primeira série – para os metais de transição. A grandeza escolhida para a validação foi a energia de adsorção de uma molécula de CO sobre os sistemas TM/Cor, definida por

$$E_{\mathrm{ads}} = E_{\mathrm{TM/Cor+CO}} - E_{\mathrm{TM/Cor}} - E_{\mathrm{CO}}. \tag{1.86}$$

Essa escolha é particularmente conveniente porque a energia de adsorção é uma grandeza sensível tanto à descrição da ligação metal–adsorbato quanto ao balanço entre contribuições eletrônicas locais e interações de curto alcance, constituindo, portanto, um teste relevante para o DFTB.

Para isolar as diferenças estritamente eletrônicas entre os dois métodos, todas as geometrias foram inicialmente otimizadas no nível de DFT e, em seguida, utilizadas como estruturas fixas em cálculos *single-point*[2] de DFTB. Desse modo, a comparação não incorpora discrepâncias geométricas entre os métodos, permitindo avaliar de forma mais direta o erro introduzido pela aproximação DFTB. A discrepância entre os dois resultados

[1] No ciclo de campo autoconsistente (SCF, *Self-Consistent Field*), a convergência foi considerada atingida quando a variação da energia total entre iterações sucessivas foi inferior a 1×10^{-6} Hartree, a raiz quadrática média (RMS, *Root Mean Square*) da diferença entre as matrizes densidade foi inferior a 1×10^{-5} e o erro máximo do método DIIS (*Direct Inversion in the Iterative Subspace*), empregado para acelerar e estabilizar a convergência do ciclo SCF, permaneceu abaixo de 5×10^{-4}. Para as otimizações geométricas, a convergência foi estabelecida por critérios simultâneos sobre o gradiente e o deslocamento atômico entre etapas sucessivas de otimização: gradiente máximo (GMAX) inferior a $2{,}0 \times 10^{-3}$ u.a., gradiente RMS (GRMS) inferior a $1{,}0 \times 10^{-3}$ u.a., deslocamento atômico máximo (XMAX) inferior a $2{,}0 \times 10^{-3}$ u.a. e deslocamento atômico RMS (XRMS) inferior a $1{,}0 \times 10^{-3}$ u.a.

[2] Cálculo de energia realizado para uma única geometria fixa, sem otimização estrutural adicional.

foi quantificada por

$$\Delta E = E_{\text{ads}}^{\text{DFTB}} - E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}. \tag{1.87}$$

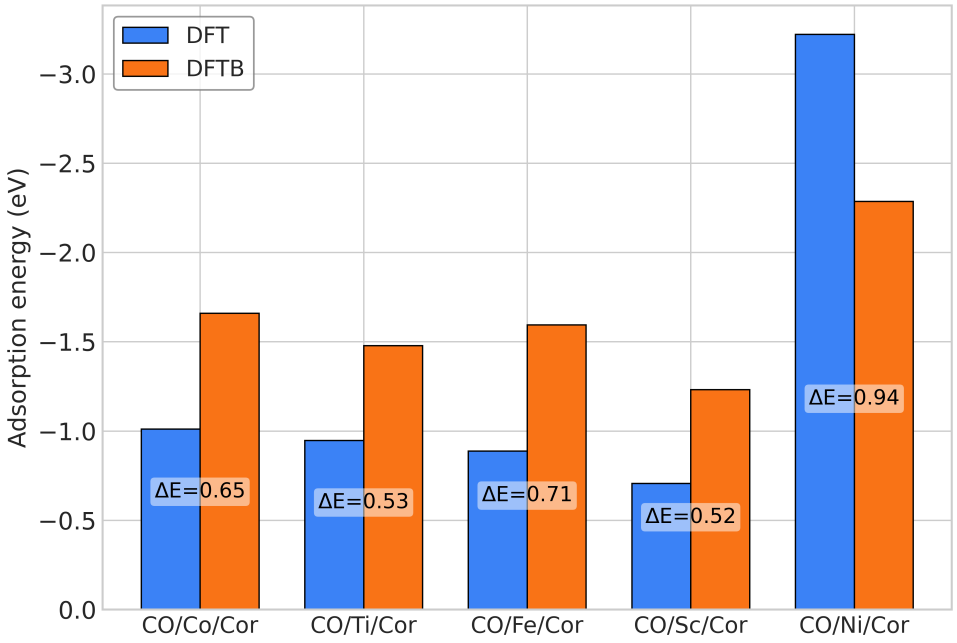


Figura 1.1: Comparação entre as energias de adsorção de CO em sistemas TM/Cor obtidas por DFT e DFTB. As barras azuis e laranja correspondem, respectivamente, aos resultados de DFT e DFTB, enquanto $\Delta E = E_{\text{ads}}^{\text{DFTB}} - E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$ mede o desvio entre os dois métodos.

Complexo	E_{ads} (DFT) [eV]	E_{ads} (DFTB) [eV]	ΔE [eV]	ΔE [kcal/mol]
CO/Co/Cor	-1.0111	-1.6592	-0.6480	-14.9453
CO/Ti/Cor	-0.9471	-1.4787	-0.5316	-12.2590
CO/Fe/Cor	-0.8881	-1.5948	-0.7067	-16.2970
CO/Sc/Cor	-0.7070	-1.2314	-0.5244	-12.0933
CO/Ni/Cor	-3.2224	-2.2863	0.9361	21.5881

Tabela 1.1: Comparação numérica entre as energias de adsorção obtidas por DFT e DFTB para a adsorção de CO em sistemas TM/Cor.

Os resultados apresentados na Figura 1.1 e na Tabela 1.1 mostram que o DFTB reproduz corretamente a ordem de grandeza das energias de adsorção e preserva, em termos gerais, a tendência de afinidade química entre os sistemas analisados. Em quatro dos cinco casos, o método prevê adsorções mais intensas do que aquelas obtidas em DFT, com desvios típicos entre 0.5 e 0.7 eV, o que indica uma tendência sistemática de sobreligação para esses complexos. Ainda assim, a hierarquia relativa entre os metais é em boa medida mantida, com apenas pequenas alterações entre casos energeticamente próximos.

A principal exceção é observada no sistema contendo Ni, para o qual o desvio apresenta sinal oposto e magnitude significativamente maior. Esse resultado sugere uma limitação

mais pronunciada da parametrização empregada na descrição da interação entre os orbitais $3d$ mais localizados do níquel e o adsorbato oxigenado. Tal comportamento é compatível com discussões da literatura sobre as limitações do DFTB em materiais fortemente correlacionados, nas quais se destaca que erros de auto-interação residuais[3] e a descrição incompleta das correlações eletrônicas locais nos subespaços d podem levar a níveis eletrônicos qualitativamente incorretos em sistemas como o NiO[82]. Nessas situações, a dificuldade de parametrizar adequadamente interações de curto alcance envolvendo ligações de caráter misto iônico-covalente e forte localização eletrônica tende a reduzir a confiabilidade quantitativa do método.

Essa observação não invalida o uso da DFTB nos sistemas principais desta tese, mas delimita de forma mais clara o seu regime de aplicabilidade. Nos modelos de grafenileno efetivamente investigados, configurações envolvendo interações particularmente críticas foram evitadas, de modo a manter a aplicação do método em um domínio no qual a parametrização utilizada apresenta melhor desempenho. Nesse contexto, a comparação com DFT cumpre adequadamente o papel de validação metodológica, ao mostrar que DFTB é capaz de reproduzir tendências gerais de adsorção, ainda que desvios quantitativos específicos devam ser considerados na análise dos resultados.

1.5.2 Comparação geométrica e eletrônica

Além da validação direta apresentada na subseção anterior, é útil situar o desempenho do DFTB dentro de um panorama mais amplo, recorrendo a comparações sistemáticas já estabelecidas na literatura para diferentes classes de sistemas.

A literatura mostra que a DFTB apresenta desempenho estrutural bastante consistente em sistemas moleculares orgânicos e covalentes compostos majoritariamente por C, H, N e O. Em conjuntos de referência, os desvios médios absolutos em comprimentos de ligação são da ordem de 0.01 Å para DFTB e próximos de 0.005 Å para variantes com correções de longo alcance – esquemas, comumente designados por LC-DFTB, que corrigem parcialmente o erro de auto-interação mencionado acima ao introduzir um tratamento explícito da troca exata em longo alcance, de forma análoga ao que ocorre nos funcionais híbridos de longo alcance corrigido em DFT. Por outro lado, os desvios médios para ângulos entre ligações permanecem tipicamente no intervalo de 0.6–0.7°, enquanto que para ângulos diedrais obtém-se valores em torno de 2-3°[41, 83, 84]. Resultados anteriores para pequenas moléculas orgânicas apontam o mesmo quadro geral, com erros médios de aproximadamente 0.017 Å em comprimentos de ligação e cerca de 2° em ângulos de ligação no nível DFTB[73]. Em outras palavras, para sistemas dominados por ligações covalentes sp e sp^2, o método tende a preservar de forma confiável a geometria de equilíbrio e a

[3] O erro de auto-interação é uma limitação conhecida de funcionais aproximados de troca e correlação (herdada pelo DFTB por construção), na qual um elétron interage espuriamente com sua própria densidade de carga, efeito mais pronunciado em orbitais localizados, como os orbitais $3d$ de metais de transição.

estabilidade relativa entre conformações próximas.

No caso de sistemas contendo metais de transição, o SCC-DFTB spin-polarizado também apresenta desempenho estrutural globalmente satisfatório quando comparado a cálculos de referência em DFT. No trabalho de parametrização de Zheng *et al.*, que deu origem ao conjunto `trans3d` utilizado nesta tese, os parâmetros desenvolvidos para Sc, Ti, Fe, Co e Ni em combinação com H, C, N e O reproduzem, na maior parte dos casos, as propriedades estruturais com desvios médios absolutos em comprimentos de ligação tipicamente inferiores a 0.1 Å e desvios angulares em geral na faixa de 10–20°[81]. Para Ti, por exemplo, os desvios médios em distâncias Ti–H, Ti–C, Ti–N e Ti–O são de 0.05, 0.06, 0.02 e 0.03 Å, respectivamente; para Fe, os valores correspondentes em Fe–H, Fe–C, Fe–N e Fe–O são de 0.09, 0.08, 0.10 e 0.06 Å; e, para Co, os desvios em Co–H, Co–C, Co–N e Co–O são de 0.04, 0.06, 0.03 e 0.01 Å[81]. Esses resultados sustentam o uso do DFTB como ferramenta estruturalmente confiável para sistemas maiores contendo metais de transição, desde que se respeite o domínio de transferibilidade da parametrização empregada.

Para propriedades energéticas e eletrônicas, a concordância com DFT tende a ser mais dependente do sistema e da parametrização adotada. Em conjuntos de referência para moléculas orgânicas, revisões recentes reportam desvios médios de cerca de 5–6 kcal/mol (aproximadamente 0.22–0.26 eV) em energias de atomização para o DFTB3 – a extensão de terceira ordem do SCC-DFTB, que inclui termos adicionais na expansão da energia em torno da densidade de referência para melhorar a descrição de sistemas com transferência de carga acentuada – e para as variantes de longo alcance mencionadas acima, enquanto energias de reação ainda podem apresentar desvios típicos da ordem de 8–10 kcal/mol (aproximadamente 0.35–0.43 eV)[41, 83, 85, 86]. Ainda assim, do ponto de vista eletrônico, o método preserva adequadamente tendências qualitativas da densidade de estados, da localização de orbitais e da resposta eletrônica comparativa entre estruturas correlatas. Em particular, correções de longo alcance melhoram significativamente a descrição das energias dos orbitais de fronteira, dos gaps HOMO–LUMO, das polarizabilidades e até mesmo da densidade de estados, aproximando os resultados de dados espectroscópicos e de cálculos de maior custo computacional[83, 85]. Assim, embora valores absolutos de gap e posições exatas dos níveis eletrônicos devam ser interpretados com cautela, a DFTB mostra-se bastante adequada para descrever deslocamentos relativos de níveis, reorganização eletrônica e modificações induzidas por dopagem, adsorção ou funcionalização.

1.5.3 Escopo de aplicabilidade na tese

À luz da validação apresentada e dos resultados reportados na literatura, a DFTB deve ser entendida, nesta tese, como um método particularmente apropriado para descrever tendências estruturais e eletrônicas relativas em sistemas nanoestruturados de maior porte. Sua principal vantagem está no baixo custo computacional: como emprega base

mínima e integrais pré-computadas, o método possui custo comparável ao de abordagens semiempíricas e pode ser de 2 a 3 ordens de grandeza numericamente mais eficiente do que cálculos *ab initio* e de DFT convencionais[81]. Isso o torna especialmente útil para varreduras configuracionais extensas, comparação de múltiplos sítios de adsorção e análise sistemática de sistemas funcionalizados.

Por outro lado, a comparação com DFT deixa claro que o DFTB não deve ser interpretado como um substituto uniformemente quantitativo para todas as situações químicas. Em particular, sistemas contendo metais de transição podem apresentar desvios energéticos mais pronunciados, de modo que valores absolutos de energias de adsorção, gaps ou diferenças energéticas finas exigem análise mais cautelosa. Nesses casos, o papel da aproximação DFTB é mais bem caracterizado como o de uma ferramenta para análise de tendências, triagem de configurações e identificação de mecanismos dominantes.

Assim, a adoção da DFTB como método principal nesta tese se justifica pela combinação entre eficiência computacional e robustez qualitativa. O método permite explorar de forma sistemática o espaço configuracional dos sistemas estudados e acessar observáveis eletrônicos e de transporte que seriam substancialmente mais custosos em uma abordagem inteiramente baseada em DFT tradicional. Ao mesmo tempo, a comparação apresentada nesta seção estabelece de forma transparente os limites dessa escolha metodológica e fornece o contexto necessário para a interpretação crítica dos resultados discutidos nos capítulos seguintes. Com esse referencial estabelecido, retomamos agora a exposição teórica dos formalismos ainda necessários para a descrição dos sistemas investigados nesta tese.

1.6 Estados excitados e resposta eletrônica dependente do tempo

Além das propriedades de estado fundamental, a caracterização espectroscópica de nanoestruturas requer uma descrição explícita da resposta eletrônica a perturbações dependentes do tempo. No contexto da teoria do funcional da densidade, essa extensão é fornecida pela teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT), cuja base formal é o teorema de Runge–Gross [87]. Para um estado inicial fixo, esse teorema estabelece uma correspondência unívoca entre o potencial externo dependente do tempo e a densidade eletrônica dependente do tempo, permitindo formular a dinâmica eletrônica em termos da densidade, em estreita analogia com a DFT de estado fundamental.

Na prática, a TD-DFT pode ser empregada em duas formulações complementares. A primeira é a teoria de resposta linear no domínio da frequência, particularmente eficiente para obter energias de excitação discretas e analisar a natureza microscópica das transições eletrônicas. A segunda é a propagação explícita das equações dependentes do tempo no domínio temporal, que fornece acesso direto ao espectro óptico por meio da evolução

do momento de dipolo induzido. No regime de perturbação fraca, ambas as abordagens conduzem às mesmas grandezas espectrais fundamentais, diferindo sobretudo na forma de implementação numérica e no tipo de informação que tornam mais acessível.

Nesta tese, essa descrição será apresentada de forma unificada, enfatizando que resposta linear e propagação em tempo real são duas representações do mesmo problema físico. Tal perspectiva é especialmente natural no contexto da DFTB, em que ambas as formulações podem ser escritas de maneira consistente com o formalismo aproximado já introduzido para o estado fundamental. Cabe ainda registrar que parte da consolidação dessa abordagem ocorreu durante estágio de pesquisa de seis meses no *Institut Lumière Matière*, da Université Claude Bernard Lyon 1, sob supervisão do Prof. Dr. Thomas Niehaus, coautor da formulação seminal de TD-DFTB e colaborador direto no desenvolvimento de um dos códigos mais difundidos na área, conhecido como DFTB+ [88].

1.6.1 Fundamentos gerais da resposta eletrônica

A interação entre matéria e radiação eletromagnética pode ser descrita como a resposta de um sistema eletrônico a uma perturbação externa dependente do tempo. Quando um campo eletromagnético incide sobre um sistema molecular ou sobre uma nanoestrutura, o potencial efetivo sentido pelos elétrons é modificado, induzindo transições entre estados eletrônicos e, consequentemente, redistribuições de carga. A teoria da resposta eletrônica fornece o formalismo necessário para descrever esses processos e estabelecer a relação entre a estrutura eletrônica do sistema e suas propriedades ópticas observáveis[89, 90]. Considerando uma perturbação harmônica de frequência ω, o Hamiltoniano total pode ser escrito como

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \delta\hat{V}(t), \tag{1.88}$$

onde $\hat{H}_0$ representa o Hamiltoniano não perturbado e $\delta\hat{V}(t)$ descreve a interação com o campo externo. No regime de campos fracos, a teoria de perturbação dependente do tempo pode ser empregada para determinar a probabilidade de transição entre estados eletrônicos.

Nesse contexto, a taxa de transição entre um estado inicial $|i\rangle$ e um estado final $|f\rangle$ é dada pela Regra de Ouro de Fermi [91, 92],

$$W_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\delta\hat{V}|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \tag{1.89}$$

onde E_i e E_f são as energias dos estados envolvidos, e a função delta impõe a conservação de energia durante o processo de excitação. Essa expressão mostra que a intensidade de uma transição depende diretamente do elemento de matriz da perturbação entre os estados inicial e final.

No caso da interação com a luz, e adotando a aproximação de dipolo elétrico, a per-

turbação pode ser escrita como

$$\delta\hat{V}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t), \tag{1.90}$$

onde $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ é o operador momento de dipolo elétrico e $\mathbf{E}(t)$ representa o campo elétrico incidente. Nessa aproximação, a probabilidade de absorção passa a ser governada pelo momento de transição dipolar

$$\boldsymbol{\mu}_{if} = \langle f|\hat{\boldsymbol{\mu}}|i\rangle. \tag{1.91}$$

Assim, transições com maiores momentos de dipolo tendem a apresentar maior intensidade espectral, enquanto elementos de matriz nulos correspondem a transições proibidas pelas regras de seleção.

Uma forma equivalente e particularmente útil de descrever a interação luz–matéria consiste em analisar a resposta induzida no sistema. Sob a ação de um campo externo oscilante, a densidade eletrônica sofre uma redistribuição, produzindo um momento de dipolo induzido que, no regime linear, é proporcional ao campo aplicado,

$$\delta\boldsymbol{\mu}(\omega) = \boldsymbol{\alpha}(\omega)\,\mathbf{E}(\omega), \tag{1.92}$$

onde $\boldsymbol{\alpha}(\omega)$ é a polarizabilidade dinâmica. Essa quantidade contém a informação sobre as excitações eletrônicas acessíveis ao sistema e estabelece a conexão direta entre a resposta microscópica e o espectro óptico[93].

De forma mais geral, a resposta eletrônica pode ser formulada em termos de uma função resposta linear que relaciona a variação da densidade eletrônica à perturbação externa. Os polos dessa função resposta correspondem às energias de excitação do sistema, enquanto os resíduos associados a esses polos estão relacionados às intensidades de transição[94]. Desse modo, a estrutura de um espectro de absorção reflete diretamente as propriedades dos estados excitados eletrônicos.

Grandezas espectroscópicas, como a seção de choque de absorção, podem ser obtidas a partir da parte imaginária da polarizabilidade dinâmica. Em consequência, os máximos observados no espectro estão associados a transições eletrônicas permitidas, sendo sensíveis à estrutura eletrônica do sistema, à distribuição espacial da densidade e ao caráter das excitações envolvidas.

Do ponto de vista prático, o problema central da espectroscopia eletrônica consiste em determinar duas quantidades fundamentais: as energias de excitação e os momentos de transição. Em sistemas com poucos elétrons, isso poderia, em princípio, ser obtido diretamente a partir da função de onda de muitos corpos. Entretanto, para sistemas maiores, essa estratégia se torna rapidamente inviável do ponto de vista computacional, o que motiva o uso de formulações baseadas na densidade eletrônica[94].

É nesse contexto que se insere a teoria do funcional da densidade dependente do

tempo. A TD-DFT reformula o problema da resposta eletrônica em termos da densidade dependente do tempo, estabelecendo, para um dado estado inicial, uma correspondência entre o potencial externo dependente do tempo e a densidade eletrônica. No regime linear, essa resposta pode ser escrita como

$$\delta n(\mathbf{r},t) = \int dt' \int d\mathbf{r}'\, \chi(\mathbf{r},t;\mathbf{r}',t')\, \delta v_{ext}(\mathbf{r}',t'), \tag{1.93}$$

onde $\chi(\mathbf{r},t;\mathbf{r}',t')$ é a função resposta densidade–densidade. Os polos de χ fornecem as frequências de excitação do sistema.

Para perturbações ópticas, essa formulação conecta-se diretamente à polarizabilidade dinâmica e, consequentemente, ao espectro de absorção. A partir dela, a resposta eletrônica pode ser tratada tanto no domínio da frequência, por meio da teoria de resposta linear, quanto no domínio do tempo, via propagação explícita das equações dependentes do tempo.

No formalismo DFTB, a mesma estrutura conceitual é preservada, mas com aproximações adicionais que reduzem significativamente o custo computacional. Dessa forma, LR-TD-DFTB (*Linear-Response Time-Dependent Density Functional based Tight-Binding*) e RT-TD-DFTB (*Real-Time Time-Dependent Density Functional Tight-Binding*) podem ser vistos como extensões naturais do formalismo de estado fundamental apresentado anteriormente, mantendo a interpretação física das excitações eletrônicas e viabilizando o estudo de sistemas nanoestruturados de maior porte.

1.6.2 Resposta linear no domínio da frequência

No regime linear, a resposta eletrônica pode ser obtida diretamente no domínio da frequência, sem a necessidade de propagar explicitamente a dinâmica temporal. Nessa abordagem, o problema espectroscópico é reformulado em termos das frequências para as quais a função resposta do sistema apresenta polos, os quais correspondem às energias de excitação eletrônica. Essa formulação é particularmente conveniente quando o interesse principal recai sobre as primeiras excitações, suas energias, intensidades e composições orbitais.

Função resposta e equação de Casida

Na TD-DFT, a grandeza central da resposta linear é a susceptibilidade densidade–densidade, χ, que relaciona a variação da densidade eletrônica à perturbação externa. No domínio da frequência, essa quantidade pode ser escrita de forma semelhante a uma equação de Dyson,

$$\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \chi_{KS}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) + \int d^3r_1 \int d^3r_2\, \chi_{KS}(\mathbf{r},\mathbf{r}_1,\omega) f_{Hxc}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\omega)\chi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}',\omega), \tag{1.94}$$

onde χ_{KS} é a susceptibilidade do sistema de Kohn–Sham não interagente e

$$f_{Hxc}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}'). \tag{1.95}$$

Nessa expressão, f_{xc} é o kernel de troca–correlação, enquanto o termo coulombiano representa a contribuição de Hartree. Os polos de χ fornecem as frequências de excitação do sistema e, portanto, estão diretamente associados aos picos do espectro de absorção[94].

A busca explícita desses polos pode ser convertida em um problema de autovalores, levando à conhecida equação de Casida[95]. Para excitações singleto em sistemas de camada fechada, obtém-se

$$\sum_{jb} \Omega_{ia,jb} F^I_{jb} = \omega_I^2 F^I_{ia}, \tag{1.96}$$

em que i,j denotam orbitais ocupados, a,b orbitais virtuais, ω_I é a energia da excitação I, e F^I_{ia} representa a contribuição do canal de transição $i \to a$ para o estado excitado. Nesta tese, adota-se a convenção em que os coeficientes F^I_{ia} já incorporam os fatores de normalização que, em outras apresentações da equação de Casida, aparecem explicitamente na forma $\sqrt{\omega_{ia}/\omega_I}$[96, 97]. Por essa razão, as expressões para o momento de transição e para a força do oscilador podem ser escritas em forma mais compacta, embora permaneçam equivalentes às formulações usuais da literatura.

Na aproximação adiabática, a matriz de resposta pode ser escrita como

$$\Omega_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}\,\omega_{ia}^2 + 4\sqrt{\omega_{ia}\omega_{jb}}\,K_{ia,jb}, \tag{1.97}$$

com

$$\omega_{ia} = \varepsilon_a - \varepsilon_i, \tag{1.98}$$

e

$$K_{ia,jb} = \int d^3r \int d^3r'\, \xi_{ia}(\mathbf{r}) f_{Hxc}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \xi_{jb}(\mathbf{r}'), \tag{1.99}$$

onde $\xi_{ia}(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r})\psi_a(\mathbf{r})$.

Essa formulação deixa claro que as excitações calculadas não coincidem, em geral, com simples diferenças de energia orbital. As quantidades ω_{ia} constituem apenas o limite de partícula independente, enquanto as energias de excitação fisicamente observáveis emergem do acoplamento entre diferentes canais buraco–partícula mediados pelo kernel f_{Hxc}. Em consequência, um estado excitado pode apresentar caráter misto, com contribuições significativas de várias transições orbitais, mesmo quando uma delas é dominante.

Em uma formulação mais geral da equação de Casida, o problema de autovalores é escrito em termos das amplitudes *forward* (X) e *backward* (Y), que descrevem, respectivamente, os canais de excitação e desexcitação acoplados da resposta linear [95, 98]. Essas amplitudes fornecem uma interpretação microscópica da natureza coletiva das excitações eletrônicas, evidenciando que um estado excitado é, em geral, uma superposição coerente

de diversas transições entre orbitais ocupados e desocupados.

Forças de oscilador e construção do espectro

Resolvido o problema de autovalores, obtêm-se as energias de excitação e os vetores de excitação associados. A intensidade óptica de cada estado excitado é então quantificada pela força de oscilador, que pode ser escrita como

$$f_I = \frac{2}{3}\omega_I \sum_{k=x,y,z} |\langle 0|\hat{r}_k|I\rangle|^2 . \tag{1.100}$$

Assim, a posição de um pico espectral é determinada por ω_I, enquanto sua intensidade depende do correspondente momento de transição dipolar com o estado fundamental.

Como o resultado direto da resposta linear consiste em um conjunto discreto de transições, a comparação com espectros experimentais requer a construção de uma função espectral contínua. Para isso, cada transição discreta é convoluída com uma função de alargamento, tipicamente gaussiana ou lorentziana,

$$A(\omega) = \sum_I f_I \, g(\omega - \omega_I; \eta), \tag{1.101}$$

onde η controla a largura das linhas. Esse procedimento não altera a natureza das excitações calculadas, mas produz uma representação contínua mais próxima do perfil espectral observado experimentalmente.

Resposta linear no formalismo TD-DFTB

Embora o DFTB preserve várias das qualidades do DFT para propriedades de estado fundamental, parte das limitações do formalismo original também é herdada, em particular na descrição de estados excitados. Por essa razão, o tratamento de propriedades ópticas e espectros de absorção requer sua extensão dependente do tempo, sendo a formulação de resposta linear TD-DFTB a versão mais diretamente análoga ao formalismo de Casida da TD-DFT.

No presente trabalho, os estados excitados são descritos principalmente no formalismo de resposta linear da TD-DFTB (LR-TD-DFTB), entendido como uma aproximação da TD-DFT construída sobre o estado fundamental obtido em DFTB. Para sistemas de camada fechada, as energias de excitação ω_I são obtidas pela solução do problema de autovalores

$$\sum_{jb} \Omega_{ia,jb} F^I_{jb} = \omega_I^2 F^I_{ia}, \tag{1.102}$$

em que i,j denotam orbitais ocupados, a,b orbitais virtuais e

$$\Omega_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}\Delta^2_{ia} + 4\sqrt{\Delta_{ia}}\, K_{ia,jb} \sqrt{\Delta_{jb}}, \qquad \Delta_{ia} = \varepsilon_a - \varepsilon_i. \tag{1.103}$$

Nessa expressão, Δ_{ia} corresponde à diferença entre energias orbitais de Kohn–Sham, enquanto a matriz de acoplamento $K_{ia,jb}$ introduz a correção de resposta eletrônica. Na formulação convencional da TD-DFTB, esse termo é escrito em função de cargas de transição de Mulliken,

$$K_{ia,jb} = \sum_{AB} q_{ia}^{A}\, \gamma_{AB}\, q_{jb}^{B}, \tag{1.104}$$

com

$$q_{ia}^{A} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} \left(c_{\mu i} S_{\mu\nu} c_{\nu a} + c_{\nu i} S_{\nu\mu} c_{\mu a} \right), \tag{1.105}$$

onde $c_{\mu p}$ são os coeficientes dos orbitais moleculares na base atômica, $S_{\mu\nu}$ é a matriz de superposição e γ_{AB} representa o acoplamento efetivo entre os centros atômicos A e B.

Após a diagonalização da matriz de resposta, as intensidades espectrais são obtidas a partir da força do oscilador

$$f_I = \frac{4}{3} \omega_I \sum_{k=x,y,z} \left| \sum_{ia} \langle \psi_i | \hat{r}_k | \psi_a \rangle F_{ia}^{I} \right|^2, \tag{1.106}$$

sendo o momento de dipolo de transição aproximado, na formulação original, por

$$\langle \psi_i | \hat{r}_k | \psi_a \rangle \approx \sum_{A} R_{A,k}\, q_{ia}^{A}. \tag{1.107}$$

Essa aproximação é numericamente muito eficiente, mas apresenta uma limitação importante em excitações localizadas. Em particular, transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, nas quais um elétron é promovido de um orbital não ligante (n, tipicamente associado a pares de elétrons livres) para um orbital antiligante π^*, e, em diversos casos, transições $\sigma \rightarrow \pi^*$, envolvendo a promoção de um elétron de um orbital ligante σ para um orbital antiligante π^*, podem ser descritas de forma inadequada. Nessas situações, as cargas de transição de Mülliken podem ser nulas ou fortemente subestimadas, fazendo com que a correção de resposta praticamente desapareça. Como consequência, a energia de excitação permanece muito próxima da diferença entre os autovalores dos orbitais envolvidos, Δ_{ia}, e a força do oscilador pode ser artificialmente nula.

Para superar essa deficiência, emprega-se a correção *on-site*, na qual a matriz de acoplamento passa a incluir explicitamente integrais do kernel de Hartree–troca-correlação envolvendo orbitais pertencentes ao mesmo átomo[99]. Com isso, a forma refinada da matriz de acoplamento pode ser escrita como

$$K_{st,uv} = \sum_{A} \sum_{\mu,\nu \in A} P_{\mu\mu}^{st} (\mu\mu | f_{\rho_\sigma \rho_\tau}^{\mathrm{hxc}} | \nu\nu) P_{\nu\nu}^{uv} + 2 \sum_{A} \sum_{\substack{\mu,\nu \in A \\ \mu \neq \nu}} P_{\mu\nu}^{st} (\mu\nu | f_{\rho_\sigma \rho_\tau}^{\mathrm{hxc}} | \mu\nu) P_{\mu\nu}^{uv} + \sum_{ABll'} q_{st}^{Al}\, \Gamma_{Al,Bl'}\, q_{uv}^{Bl'}, \tag{1.108}$$

onde $P_{\mu\nu}^{st}$ representa o elemento da matriz densidade de transição associado à excitação do orbital ocupado s para o orbital virtual t, expresso na base de orbitais atômicos, enquanto

q_{st}^{Al} são as cargas de transição de Mulliken associadas ao átomo A e ao canal angular l. A quantidade $\Gamma_{Al,Bl'}$ descreve a interação efetiva entre essas cargas de transição, enquanto

$$(\mu\nu|f^{\mathrm{hxc}}|\kappa\lambda) = \iint \phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})f^{\mathrm{hxc}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\phi_\kappa(\mathbf{r}')\phi_\lambda(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}' \tag{1.109}$$

representa uma integral de dois elétrons envolvendo o kernel de Hartree–troca-correlação, escrita na notação usual da Química Quântica. Os dois primeiros termos da matriz de acoplamento correspondem às contribuições explícitas *on-site*, enquanto o último preserva o termo interatômico do formalismo DFTB convencional.

De forma consistente, o momento de dipolo de transição também deixa de depender apenas da aproximação de Mulliken e passa a ser escrito como

$$\langle\psi_i|\hat{\mathbf{r}}|\psi_a\rangle = \sum_A \mathbf{R}_A q_{ia}^A + \sum_A \sum_{\mu,\nu\in A} P_{\mu\nu}^{ia}\langle\mu|\hat{\mathbf{r}}|\nu\rangle. \tag{1.110}$$

Nessa expressão, o primeiro termo corresponde à contribuição obtida pelas cargas de transição de Mulliken, enquanto o segundo incorpora explicitamente os elementos de matriz do operador posição entre orbitais atômicos localizados no mesmo átomo, permitindo descrever adequadamente transições locais.

Assim, a formulação corrigida permite descrever de forma mais realista excitações localizadas, recuperar intensidades espectrais finitas para transições antes artificialmente proibidas e melhorar a separação singleto–tripleto. Essa é, portanto, a formulação mais diretamente conectada aos resultados apresentados adiante, uma vez que as energias de excitação e as propriedades ópticas discutidas neste trabalho são obtidas majoritariamente no contexto do LR-TD-DFTB com correção *on-site*.

Interpretação das excitações

Além de fornecer energias de excitação e intensidades ópticas, a abordagem de resposta linear permite interpretar a natureza eletrônica de cada estado excitado. A análise dos coeficientes F_{ia}^I indica quais transições ocupadas–virtuais contribuem de maneira mais importante para cada excitação. Quando um único canal domina, a descrição orbital é direta; quando várias contribuições aparecem com pesos comparáveis, o estado deve ser entendido como uma combinação coletiva de diferentes configurações eletrônicas.

Essa interpretação é particularmente útil para distinguir excitações locais de transições com caráter de transferência de carga. Em geral, excitações locais envolvem orbitais com maior superposição espacial, enquanto transições de transferência de carga implicam uma redistribuição mais marcada da densidade eletrônica entre regiões distintas da molécula. Em sistemas nanoestruturados, essa distinção é especialmente relevante, pois a resposta óptica pode ser fortemente afetada por funcionalização, defeitos, interfaces e adsorção molecular.

1.6.3 Propagação em tempo real no domínio temporal

A formulação em resposta linear é particularmente eficiente para determinar energias de excitação e interpretar a natureza das transições eletrônicas. Uma alternativa consiste em obter a resposta do sistema diretamente no domínio do tempo, propagando explicitamente a dinâmica eletrônica após a aplicação de uma perturbação externa. Nessa abordagem, parte-se do estado fundamental e acompanha-se a evolução temporal da densidade eletrônica sob a ação de um campo dependente do tempo. Como resultado, o espectro óptico pode ser obtido a partir de uma única propagação temporal, além de fornecer acesso direto à dinâmica eletrônica induzida por campos externos.

Equação de Kohn–Sham dependente do tempo

A base formal da TD-DFT no domínio temporal é dada pelas equações de Kohn–Sham dependentes do tempo,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_i(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r},t)\right]\psi_i(\mathbf{r},t), \tag{1.111}$$

onde o potencial efetivo é definido por

$$v_{KS}(\mathbf{r},t) = v_{ext}(\mathbf{r},t) + v_H[n](\mathbf{r},t) + v_{xc}[n](\mathbf{r},t). \tag{1.112}$$

A densidade eletrônica é reconstruída a cada instante a partir dos orbitais ocupados,

$$n(\mathbf{r},t) = \sum_{i}^{occ} |\psi_i(\mathbf{r},t)|^2. \tag{1.113}$$

Essas equações descrevem a evolução autoconsistente do sistema sob a ação de um campo externo. Na prática, sua solução requer uma aproximação para o funcional de troca e correlação, sendo a aproximação adiabática a mais utilizada. Nela, o potencial de troca e correlação depende apenas da densidade eletrônica instantânea, negligenciando efeitos explícitos de memória.

RT-TD-DFTB

No RT-TD-DFTB, a propagação temporal é realizada em uma base atômica não ortogonal. O Hamiltoniano dependente do tempo preserva a estrutura autoconsistente do SCC-DFTB e incorpora a resposta eletrônica ao campo externo,

$$H_{\mu\nu}(t) = H^0_{\mu\nu} + \frac{1}{2}S_{\mu\nu}\sum_C (\gamma_{AC} + \gamma_{BC})\,\Delta q_C(t) + V^{ext}_{\mu\nu}(t), \tag{1.114}$$

onde $H^0_{\mu\nu}$ corresponde ao Hamiltoniano de referência, $S_{\mu\nu}$ é a matriz de overlap, γ_{AC} descreve a interação efetiva entre flutuações de carga e $\Delta q_C(t)$ representa a variação temporal da carga no átomo C.

A evolução temporal da matriz densidade é obtida pela equação de Liouville–von Neumann generalizada,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\left(S^{-1}H[\rho]\rho - \rho H[\rho]S^{-1}\right), \tag{1.115}$$

onde ρ é a matriz densidade e S a matriz de overlap. Como o Hamiltoniano depende das cargas instantâneas, a matriz densidade e o potencial eletrônico são atualizados simultaneamente ao longo de toda a propagação.

Quando as posições nucleares são mantidas fixas, o termo não adiabático associado ao movimento dos núcleos desaparece e a evolução torna-se puramente eletrônica. Essa aproximação é adequada para o cálculo de espectros ópticos, nos quais a dinâmica eletrônica ocorre em escalas de tempo muito menores que as vibrações nucleares.

Excitação por impulso

Para obter o espectro de absorção, a perturbação mais utilizada é um impulso elétrico instantâneo de baixa intensidade, frequentemente denominado *kick*,

$$\mathbf{E}^{kick}(t) = E_0\,\delta(t - t_0)\,\mathbf{e}, \tag{1.116}$$

onde E_0 é a amplitude do campo e $\mathbf{e}$ define sua direção de polarização.

Por possuir largura espectral praticamente uniforme, esse impulso excita simultaneamente todas as transições dipolarmente ativas acessíveis ao sistema. Após a aplicação do campo, o sistema evolui livremente de acordo com a equação 1.115, e a resposta eletrônica é monitorada por meio do momento de dipolo dependente do tempo.

No regime linear, o dipolo induzido pode ser escrito como

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{\alpha}(t-\tau)\,\mathbf{E}(\tau)\,d\tau, \tag{1.117}$$

onde $\boldsymbol{\alpha}(t-\tau)$ é a polarizabilidade dependente do tempo. Como consequência, a evolução temporal do dipolo contém toda a informação necessária para a reconstrução do espectro óptico.

Extração do espectro

A polarizabilidade dinâmica é obtida a partir da transformada de Fourier do dipolo induzido,

$$\alpha(\omega) = \frac{\mu(\omega)}{E_0}. \tag{1.118}$$

A seção de choque de absorção é então calculada a partir da parte imaginária da polarizabilidade média,

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \operatorname{Im} \bar{\alpha}(\omega), \tag{1.119}$$

com

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3}\operatorname{Tr} \alpha(\omega). \tag{1.120}$$

Como a propagação é realizada por um tempo finito, a resolução espectral depende diretamente da duração da simulação. Tempos de propagação mais longos produzem picos mais estreitos e melhor resolução energética, enquanto tempos menores resultam em maior alargamento numérico.

Por essa razão, é comum multiplicar o sinal temporal por um fator de amortecimento exponencial antes da transformada de Fourier. Esse procedimento reduz oscilações residuais e permite controlar a largura das linhas espectrais.

Na prática, parâmetros como o passo temporal, a amplitude do impulso, o tempo total de propagação e o amortecimento devem ser escolhidos de forma compatível com o regime linear e com a faixa energética de interesse. Campos muito intensos podem induzir efeitos não lineares, enquanto tempos de propagação insuficientes limitam a resolução espectral obtida.

Campo oscilatório

Embora o impulso do tipo *kick* seja a escolha mais comum para a obtenção de espectros lineares, também é possível utilizar campos harmônicos ou pulsos laser quando o interesse está em excitações seletivas ou processos fotoinduzidos.

Nesse caso, o campo externo pode ser escrito como

$$\mathbf{E}(t) = E_0\, f(t) \cos(\omega_0 t + \phi)\, \mathbf{e}, \tag{1.121}$$

onde $f(t)$ representa a envoltória temporal do pulso, ω_0 sua frequência central e ϕ a fase inicial.

Nesses casos, a frequência do campo é escolhida para excitar regiões específicas do espectro ou induzir processos eletrônicos particulares. Já para o cálculo de espectros de absorção, o *kick* permanece como a alternativa mais eficiente, pois permite obter uma ampla faixa de energias a partir de uma única propagação temporal.

1.6.4 Relação entre as abordagens e escolha metodológica

As formulações de resposta linear e propagação em tempo real constituem duas descrições complementares da resposta eletrônica dependente do tempo. No regime de perturbações fracas, ambas são teoricamente equivalentes e conduzem às mesmas energias de

excitação e propriedades espectrais. De fato, os polos obtidos pela equação de Casida correspondem às frequências que emergem da transformada de Fourier da resposta temporal do sistema.

A principal diferença entre as duas abordagens está na forma como as informações são obtidas e interpretadas. A resposta linear fornece diretamente estados excitados discretos, forças de oscilador e a decomposição das excitações em transições entre orbitais ocupados e desocupados. Por essa razão, trata-se da abordagem mais adequada quando o objetivo é interpretar a natureza microscópica das excitações e atribuir características específicas a picos do espectro.

Por outro lado, a propagação em tempo real permite obter a resposta espectral completa a partir de uma única simulação temporal, sem a necessidade de resolver explicitamente um problema de autovalores para os estados excitados. Além disso, essa formulação pode ser estendida de maneira natural para campos dependentes do tempo arbitrários e para regimes além da resposta linear, tornando-se particularmente útil na investigação de dinâmicas eletrônicas induzidas por perturbações externas.

Do ponto de vista computacional, essas diferenças tornam-se ainda mais relevantes. Métodos baseados na equação de Casida exigem a construção explícita do espaço de transições ocupadas–virtuais, cujo tamanho cresce rapidamente com o número de estados eletrônicos considerados. Em contraste, métodos em tempo real evitam essa etapa e fornecem todo o espectro por meio da propagação temporal da densidade eletrônica, embora a resolução espectral dependa do tempo total de simulação.

No contexto do DFTB, ambas as abordagens apresentam custo computacional significativamente reduzido em comparação às suas contrapartes de primeiros princípios. O LR-TD-DFTB preserva a interpretação física detalhada dos estados excitados, enquanto o RT-TD-DFTB permite o cálculo eficiente de espectros e dinâmicas eletrônicas em sistemas contendo centenas ou até milhares de átomos.

Nesta tese, essas duas formulações são utilizadas de maneira complementar. O LR-TD-DFTB é empregado quando a identificação dos estados excitados, das contribuições orbitais dominantes e da natureza das transições eletrônicas é essencial para a interpretação dos resultados. Já o RT-TD-DFTB é utilizado na obtenção direta de espectros de absorção e na comparação da resposta óptica global entre diferentes sistemas. Dessa forma, a combinação das duas abordagens permite explorar simultaneamente a interpretação microscópica das excitações e a caracterização espectral dos sistemas estudados, constituindo a base metodológica adotada neste trabalho.

1.7 Transporte quântico em sistemas abertos

O estudo do transporte eletrônico em nanoestruturas exige uma formulação capaz de descrever sistemas abertos, isto é, regiões ativas acopladas a reservatórios eletrônicos que injetam e extraem portadores. Nesse regime, a descrição em termos de estados estacionários de um sistema isolado deixa de ser suficiente, tornando necessária uma abordagem que incorpore explicitamente as condições de contorno impostas pelos contatos. O formalismo de funções de Green fora do equilíbrio (*non-equilibrium Green's functions*, NEGF) fornece precisamente essa estrutura teórica, sendo amplamente empregado na descrição do transporte coerente – regime em que os elétrons atravessam o dispositivo preservando sua fase quântica, sem sofrer processos inelásticos de espalhamento, como interações com fônons ou outros elétrons [100, 101]. Em formulações mais gerais, o formalismo também permite incorporar mecanismos dissipativos e processos de perda de coerência por meio de autoenergias apropriadas, ainda que essa extensão não seja explorada nesta tese.

O texto desenvolvido nesta seção baseia-se principalmente na teoria de transporte mesoscópico descrita por Datta [100], complementada pelos capítulos *Foundations of Molecular Electronics – Charge Transport in Molecular Conduction Junctions*, *Ab-initio Non-Equilibrium Green's Function Formalism for Calculating Electron Transport in Molecular Devices* e *Tight-Binding DFT for Molecular Electronics (gDFTB)* do livro *Introducing Molecular Electronics* [102–104], além das revisões de Pecchia e Di Carlo [105, 106], que servem como referência para a formulação do método NEGF aplicado ao DFTB. A exposição segue uma sequência construtiva: parte-se da partição física do dispositivo, introduzem-se as autoenergias que representam os contatos, constroem-se as funções de Green e as grandezas espectrais associadas, e só então se chega às expressões de transmissão e corrente, encerrando com a descrição do ciclo autoconsistente e de sua implementação específica no DFTB.

1.7.1 Partição do sistema aberto

Em um dispositivo de transporte, o sistema é particionado em uma região central finita e dois contatos semi-infinitos, usualmente denominados eletrodo esquerdo e eletrodo direito, ou *source* e *drain*. Os contatos atuam como reservatórios eletrônicos, enquanto a região central contém a parte ativa do dispositivo, isto é, a molécula, nanofita, junção ou estrutura cuja resposta eletrônica se deseja investigar. Essa partição é essencial porque o fluxo de elétrons não pode ser descrito adequadamente por condições periódicas ao longo da direção de transporte – ao contrário do tratamento usual de sólidos cristalinos –, de modo que o dispositivo deve ser tratado como um problema de contorno aberto.

Na representação em base localizada, o Hamiltoniano e a matriz de superposição de

um sistema aberto de dois terminais podem ser escritos na forma de blocos,

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_L & \mathbf{H}_{LD} & 0 \\ \mathbf{H}_{DL} & \mathbf{H}_D & \mathbf{H}_{DR} \\ 0 & \mathbf{H}_{RD} & \mathbf{H}_R \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_L & \mathbf{S}_{LD} & 0 \\ \mathbf{S}_{DL} & \mathbf{S}_D & \mathbf{S}_{DR} \\ 0 & \mathbf{S}_{RD} & \mathbf{S}_R \end{pmatrix}, \tag{1.122}$$

em que os índices L, D e R referem-se, respectivamente, ao eletrodo esquerdo, à região central (*device*) e ao eletrodo direito, assumindo-se ausência de acoplamento direto entre os dois contatos. Essa estrutura de blocos permite, como será mostrado na Seção 1.7.2, eliminar formalmente os graus de liberdade dos eletrodos e concentrar a descrição explícita apenas na região central, que é a parte efetivamente relevante para o transporte.

A aplicação de uma diferença de potencial (*bias*) estabelece potenciais químicos distintos, μ_L e μ_R, nos dois contatos, conduzindo o sistema a um estado estacionário fora do equilíbrio. Nessa situação, a ocupação eletrônica não pode mais ser descrita por um único nível de Fermi global: é justamente essa assimetria entre as distribuições de ocupação dos eletrodos que motiva o uso do formalismo NEGF, o qual permite tratar explicitamente a injeção e a extração de carga pelos reservatórios, como será formalizado nas próximas subseções.

1.7.2 Autoenergias dos contatos e função de Green retardada

O efeito dos eletrodos semi-infinitos sobre a região central é incorporado por meio das autoenergias[4] $\mathbf{\Sigma}_L$ e $\mathbf{\Sigma}_R$, que substituem um problema de dimensão infinita por um problema efetivo de dimensão finita, restrito à região D. Fisicamente, essas quantidades modificam o espectro da região ativa por dois mecanismos: um deslocamento energético dos níveis eletrônicos e um alargamento das ressonâncias devido ao acoplamento com os contatos.

Em uma base não ortogonal, a autoenergia associada a um contato α (com $\alpha = L, R$) é escrita como

$$\mathbf{\Sigma}^r_\alpha(E) = (E\mathbf{S}_{D\alpha} - \mathbf{H}_{D\alpha})\, \mathbf{g}^r_\alpha(E)\, (E\mathbf{S}_{\alpha D} - \mathbf{H}_{\alpha D})\,, \tag{1.123}$$

em que $\mathbf{g}^r_\alpha(E)$ é a função de Green de superfície do contato semi-infinito, calculada isoladamente a partir do Hamiltoniano periódico de *bulk* do eletrodo, e $\mathbf{H}_{D\alpha}, \mathbf{S}_{D\alpha}$ descrevem o acoplamento entre o dispositivo e o eletrodo α. Em uma base ortogonal, essa expressão se reduz à forma mais simples

$$\mathbf{\Sigma}^r_\alpha(E) = \mathbf{H}_{D\alpha}\, \mathbf{g}^r_\alpha(E)\, \mathbf{H}_{\alpha D}. \tag{1.124}$$

[4]De modo geral, a autoenergia expressa como um sistema é modificado pelas interações associadas a ele próprio ou ao meio com o qual está acoplado. Na formulação por funções de Green, esses efeitos aparecem como uma correção à propagação dos elétrons, alterando as energias dos estados e podendo dar-lhes um tempo de vida finito. Em transporte quântico, as autoenergias $\mathbf{\Sigma}_L$ e $\mathbf{\Sigma}_R$ representam o efeito dos eletrodos sobre a região central.

Essas relações evidenciam que o efeito de cada eletrodo é incorporado apenas por meio de suas propriedades de superfície, sem que seja necessário representar explicitamente os infinitos graus de liberdade do contato. Na prática, o cálculo do transporte começa, portanto, pela determinação das propriedades eletrônicas dos contatos periódicos. incluindo o Hamiltoniano de *bulk*, as cargas autoconsistentes e o nível de Fermi, informações que são então utilizadas na construção das autoenergias que conectam os eletrodos à região ativa do dispositivo.

Com as autoenergias definidas, a função de Green retardada da região central, já projetada sobre os graus de liberdade relevantes para o transporte, é dada por

$$\mathbf{G}^r(E) = \left[E\mathbf{S}_D - \mathbf{H}_D - \sum_\alpha \mathbf{\Sigma}^r_\alpha(E)\right]^{-1}, \tag{1.125}$$

em que a soma percorre todos os contatos do dispositivo ($\alpha = L, R$ no caso de dois terminais, ou um número maior de índices em geometrias multiterminais). A Equação (1.125) é a quantidade central do formalismo: nela estão contidas tanto a estrutura eletrônica da região ativa, por meio de $\mathbf{H}_D$ e $\mathbf{S}_D$, quanto o efeito de todos os reservatórios, por meio das autoenergias $\mathbf{\Sigma}^r_\alpha$. A função de Green avançada é definida como o adjunto hermitiano da retardada,

$$\mathbf{G}^a(E) = [\mathbf{G}^r(E)]^\dagger, \tag{1.126}$$

possuindo a estrutura temporal complementar a $\mathbf{G}^r$: enquanto a função retardada descreve a resposta do sistema apenas para tempos posteriores a uma perturbação (propagação causal), a função avançada é introduzida para garantir as propriedades analíticas do formalismo e a correta descrição da propagação eletrônica no tratamento fora do equilíbrio.

1.7.3 Matriz de alargamento e função espectral

A partir das autoenergias, define-se a matriz de alargamento (*broadening*) associada a cada contato,

$$\mathbf{\Gamma}_\alpha(E) = i\left[\mathbf{\Sigma}^r_\alpha(E) - \mathbf{\Sigma}^a_\alpha(E)\right], \tag{1.127}$$

e a matriz de alargamento total, $\mathbf{\Gamma}(E) = \sum_\alpha \mathbf{\Gamma}_\alpha(E)$. Essas matrizes quantificam o alargamento induzido pelos contatos sobre os níveis eletrônicos da região central e estão diretamente relacionadas à intensidade do acoplamento entre o dispositivo e cada reservatório: quanto maior $\mathbf{\Gamma}_\alpha$, mais forte é a hibridização entre os estados do dispositivo e os estados eletrônicos do contato α, e mais curto é o tempo de vida das ressonâncias associadas.

Com essas definições, é conveniente introduzir a matriz espectral,

$$\mathbf{A}(E) = i\left[\mathbf{G}^r(E) - \mathbf{G}^a(E)\right], \tag{1.128}$$

que está diretamente relacionada à densidade de estados disponível para o transporte. Utilizando as matrizes de alargamento definidas na Equação (1.127), a matriz espectral pode ser reescrita de forma equivalente como

$$\mathbf{A}(E) = \mathbf{G}^r(E)\,\mathbf{\Gamma}(E)\,\mathbf{G}^a(E), \tag{1.129}$$

uma identidade que evidencia como a densidade de estados da região central é redistribuída entre os diferentes contatos, cada um contribuindo por meio de sua respectiva matriz de alargamento.

1.7.4 Ocupação eletrônica: funções de Green menor e maior

As funções de Green retardada e avançada descrevem a estrutura espectral do sistema, mas não contêm, por si só, informação sobre a ocupação eletrônica fora do equilíbrio. Essa informação é fornecida pela função de Green menor, $\mathbf{G}^<$, diretamente relacionada à densidade eletrônica do sistema aberto, e pela função de Green maior, $\mathbf{G}^>$, associada aos estados desocupados, ou, de forma equivalente, à propagação de buraco.

No regime de transporte coerente e elástico, essas funções são obtidas por meio da relação de Keldysh [107] a partir das autoenergias menor e maior dos contatos,

$$\mathbf{\Sigma}^<(E) = i\sum_\alpha f_\alpha(E)\,\mathbf{\Gamma}_\alpha(E), \qquad \mathbf{\Sigma}^>(E) = -i\sum_\alpha [1 - f_\alpha(E)]\,\mathbf{\Gamma}_\alpha(E), \tag{1.130}$$

em que

$$f_\alpha(E) = \left[1 + \exp\!\left(\frac{E-\mu_\alpha}{k_B T}\right)\right]^{-1} \tag{1.131}$$

é a distribuição de Fermi–Dirac do contato α, caracterizada pelo seu potencial químico μ_α, pela constante de Boltzmann k_B e pela temperatura T. As autoenergias $\mathbf{\Sigma}^<$ e $\mathbf{\Sigma}^>$ podem ser interpretadas, respectivamente, como taxas efetivas de entrada e saída de partículas nos estados da região central, impostas por cada reservatório. A partir delas, as funções de Green menor e maior são dadas por

$$\mathbf{G}^<(E) = \mathbf{G}^r(E)\,\mathbf{\Sigma}^<(E)\,\mathbf{G}^a(E), \qquad \mathbf{G}^>(E) = \mathbf{G}^r(E)\,\mathbf{\Sigma}^>(E)\,\mathbf{G}^a(E). \tag{1.132}$$

Todas as funções de Green e autoenergias introduzidas satisfazem ainda as identidades gerais

$$\mathbf{G}^r(E) - \mathbf{G}^a(E) = \mathbf{G}^>(E) - \mathbf{G}^<(E), \qquad \mathbf{\Sigma}^r(E) - \mathbf{\Sigma}^a(E) = \mathbf{\Sigma}^>(E) - \mathbf{\Sigma}^<(E), \tag{1.133}$$

que conectam a estrutura espectral do sistema, dada pela Equação (1.128), às propriedades de ocupação e às taxas de injeção e extração de partículas pelos contatos.

A quantidade física central obtida a partir da função de Green menor é a matriz

densidade da região central,

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{G}^{<}(E)\, dE, \tag{1.134}$$

que estabelece a ligação entre o transporte eletrônico e a distribuição de carga do sistema, sendo a grandeza fundamental utilizada na construção das cargas atômicas e no ciclo autoconsistente dos cálculos de transporte, como será retomado na Seção 1.7.7 [103, 105, 106, 108].

1.7.5 Transmissão eletrônica

Antes de recorrer ao aparato completo das funções de Green, é útil apresentar a descrição mais intuitiva da corrente em um sistema coerente, baseada diretamente na ideia de transmissão eletrônica entre estados incidentes e transmitidos. Nesse quadro, cada elétron que atravessa a região central contribui com uma probabilidade de transmissão $T(E)$, dependente da energia e da estrutura do dispositivo. No regime linear e a temperatura zero, a condutância é dada pela fórmula de Landauer [109],

$$G = \frac{2e^2}{h}\, T(E_F), \tag{1.135}$$

em que E_F é a energia de Fermi do sistema em equilíbrio.

O formalismo NEGF permite obter a função de transmissão $T(E)$ de forma rigorosa a partir das grandezas já construídas nas subseções anteriores. Utilizando as matrizes de alargamento (Equação (1.127)) e as funções de Green retardada e avançada (Equações (1.125) e (1.126)), a transmissão entre dois contatos α e β quaisquer é dada pela fórmula de Caroli [110],

$$T_{\alpha\beta}(E) = \mathrm{Tr}\left[\boldsymbol{\Gamma}_{\alpha}(E)\, \mathbf{G}^{r}(E)\, \boldsymbol{\Gamma}_{\beta}(E)\, \mathbf{G}^{a}(E)\right], \tag{1.136}$$

em que o traço sobre os produtos matriciais pode ser interpretado como a soma sobre todos os canais quânticos disponíveis para a condução entre os dois contatos. No caso de dois terminais, essa expressão se reduz a

$$T(E) = \mathrm{Tr}\left[\boldsymbol{\Gamma}_{L}(E)\, \mathbf{G}^{r}(E)\, \boldsymbol{\Gamma}_{R}(E)\, \mathbf{G}^{a}(E)\right], \tag{1.137}$$

recuperando exatamente a grandeza que entra na fórmula heurística de Landauer (Equação (1.135)), porém agora derivada de forma rigorosa a partir da estrutura eletrônica microscópica do dispositivo e dos contatos.

No caso multiterminal, a formulação de Büttiker [111] generaliza naturalmente essa ideia: a corrente que flui para dentro do terminal α é escrita, em termos das transmissões

de Caroli entre pares de contatos, como

$$I_\alpha = \frac{2e}{h} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} T_{\alpha\beta}(E)\, [f_\alpha(E) - f_\beta(E)]\, dE, \tag{1.138}$$

com $f_\alpha(E)$ dada pela Eq. (1.131). Essa generalização é importante porque permite tratar geometrias com mais de dois contatos dentro do mesmo arcabouço teórico, sendo particularmente relevante quando se deseja investigar, por exemplo, correntes locais ou configurações de múltiplos eletrodos.

1.7.6 Corrente fora do equilíbrio

A expressão de Büttiker (Equação (1.138)) já pressupõe um regime puramente coerente e elástico. A forma mais geral para a corrente que entra na região central a partir do contato α, válida mesmo na presença de interações adicionais na região ativa (como acoplamento elétron-fônon, por exemplo), é dada pela fórmula de Meir–Wingreen [112],

$$I_\alpha = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} \operatorname{Tr} \left\{ \mathbf{\Gamma}_\alpha(E) \left[\mathbf{G}^<(E) + f_\alpha(E) \left(\mathbf{G}^r(E) - \mathbf{G}^a(E) \right) \right] \right\}. \tag{1.139}$$

Na ausência de interações adicionais na região central e no limite de transporte puramente coerente e elástico – o regime empregado ao longo desta tese –, a Equação (1.139) se reduz exatamente à expressão de Landauer–Büttiker (1.138), e, no caso de dois terminais, à forma mais usual

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, T(E)\, [f_L(E) - f_R(E)], \tag{1.140}$$

com $T(E)$ dado pela Equação (1.137) [105, 106]. Nessa expressão, a transmissão depende da estrutura eletrônica do dispositivo sob *bias*, enquanto a diferença entre as distribuições de Fermi dos contatos determina a janela energética efetivamente responsável pelo fluxo de corrente.

Uma forma alternativa, útil para explicitar o balanço local entre injeção e extração de partículas, consiste em introduzir a densidade espectral de corrente,

$$i(E) = \frac{2e}{h} \operatorname{Tr} \left[\mathbf{\Sigma}^>(E)\, \mathbf{G}^<(E) - \mathbf{\Sigma}^<(E)\, \mathbf{G}^>(E) \right], \tag{1.141}$$

de modo que a corrente total seja obtida por $I = \int_{-\infty}^{+\infty} i(E)\, dE$. Essa relação evidencia que a corrente resulta do desequilíbrio entre os processos de preenchimento e esvaziamento de estados eletrônicos, complementando a interpretação em termos de transmissão dada pela Equação (1.140). Em presença de interações adicionais, como fônons ou outros mecanismos de espalhamento, tais contribuições podem ser incorporadas ao formalismo por meio de autoenergias adicionais, sem alterar a estrutura geral aqui apresentada.

1.7.7 Autoconsistência de carga e potencial

A matriz densidade definida na Equação (1.134) contém as ocupações eletrônicas do dispositivo sob polarização e é a grandeza que atualiza as cargas atômicas no cálculo autoconsistente: a densidade determina o Hamiltoniano efetivo, o Hamiltoniano determina novamente as funções de Green por meio da Eq. (1.125), e este encadeamento define o ciclo autoconsistente (SCF) do transporte [104, 106].

Do ponto de vista numérico, a integração energética exigida pela Equação (1.134) é usualmente separada em uma parte de equilíbrio e uma correção fora do equilíbrio. Essa separação é conveniente porque a função de Green retardada é analítica no semiplano complexo superior, de modo que a contribuição de equilíbrio pode ser calculada de forma numericamente estável por meio de uma integração de contorno nesse semiplano, evitando a integração direta ao longo de todo o eixo real – onde $\mathbf{G}^r(E)$ apresenta polos e oscilações associadas às ressonâncias do sistema. Já a correção fora do equilíbrio, por depender explicitamente do desbalanceamento entre as distribuições de Fermi dos contatos, deve necessariamente ser calculada ao longo do eixo real, mas está confinada a uma janela energética estreita em torno dos potenciais químicos dos eletrodos. Uma forma conveniente de escrever essa decomposição é [104]

$$\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^{\mathrm{eq}} + \boldsymbol{\rho}^{\mathrm{neq}}, \tag{1.142}$$

com

$$\boldsymbol{\rho}^{\mathrm{eq}} = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\int_{\mathcal{C}} \mathbf{G}^r(z)\, f(z-\mu_0)\, dz, \tag{1.143}$$

e

$$\boldsymbol{\rho}^{\mathrm{neq}} = \frac{1}{2\pi}\sum_{\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{G}^r(E)\,\boldsymbol{\Gamma}_\alpha(E)\,\mathbf{G}^a(E)\,\left[f_\alpha(E) - f(E-\mu_0)\right]\, dE, \tag{1.144}$$

onde $\mathcal{C}$ é o contorno complexo mencionado acima e μ_0 é um potencial químico de referência, convenientemente escolhido entre os potenciais dos contatos.

No contexto específico do NEGF-DFTB, a atualização das cargas de Mulliken Δq_i obtidas a partir da matriz densidade (Equação (1.142)) não é suficiente, por si só, para fechar o ciclo autoconsistente: sob a ação de um *bias* externo, a simetria de translação do sistema é quebrada e surge uma redistribuição espacial de carga ao longo do dispositivo, que deve ser traduzida em um potencial eletrostático capaz de realimentar o Hamiltoniano de forma consistente. Esse potencial é obtido resolvendo-se a equação de Poisson associada às variações de carga,

$$\nabla^2 V_{\mathrm{el}}^{(1)}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_i \Delta q_i\, F_i(\mathbf{r}), \tag{1.145}$$

em que Δq_i são as variações de carga de Mulliken introduzidas no formalismo SCC do DFTB (Seção 1.3.4) e $F_i(\mathbf{r})$ são densidades esféricas normalizadas centradas em cada átomo i, utilizadas para converter as cargas pontuais de Mulliken em uma densidade de

carga contínua adequada à solução da equação de Poisson. Na interface entre o contato e o dispositivo, a condição de contorno impõe que o potencial da região de contato CS (*contact surface*) se ajuste ao potencial de *bulk* do eletrodo correspondente, deslocado pelo *bias* aplicado,

$$V_S^{(1)}(\mathbf{r} \in CS) = V_{\alpha,\mathrm{bulk}}^{(1)}(\mathbf{r}) + \Delta V_\alpha, \tag{1.146}$$

o que explicita que o potencial elétrico do contato é dado pela soma entre o potencial intrínseco de *bulk* do eletrodo, já conhecido da etapa descrita na Seção 1.7.2, e o deslocamento ΔV_α associado à tensão externa aplicada a esse contato. O ciclo autoconsistente do transporte, portanto, envolve não apenas a atualização das cargas de Mulliken, como no DFTB usual, mas também a atualização simultânea desse potencial eletrostático, resolvido de forma acoplada às Equações (1.145) e (1.146) a cada iteração.

1.7.8 Acoplamento entre NEGF e DFTB

No presente trabalho, o formalismo NEGF apresentado nas subseções anteriores é implementado utilizando o DFTB como método de estrutura eletrônica subjacente, dando origem ao esquema NEGF-DFTB. Essa escolha é motivada principalmente pelo custo computacional do formalismo NEGF: a construção da função de Green retardada (Equação (1.125)) exige a inversão de uma matriz de dimensão igual ao número de orbitais da região central para cada ponto de energia amostrado, operação cujo custo cresce rapidamente com o tamanho do sistema. Como o DFTB emprega uma base mínima de orbitais atômicos de valência e integrais de Hamiltoniano e superposição pré-tabeladas (Slater-Koster), o tamanho das matrizes envolvidas é substancialmente menor do que em uma descrição *ab initio* equivalente, o que torna viável a aplicação do formalismo NEGF a dispositivos realistas contendo centenas a milhares de átomos – exatamente a escala de tamanho das nanoestruturas de grafenileno investigadas nesta tese [104–106].

Nesse acoplamento, o Hamiltoniano $\mathbf{H}_D$ e a matriz de superposição $\mathbf{S}_D$ da região central, bem como os blocos de acoplamento $\mathbf{H}_{D\alpha}$, $\mathbf{S}_{D\alpha}$ com os contatos, são construídos diretamente a partir da parametrização Slater-Koster do DFTB, incluindo, quando pertinente, as extensões de dispersão e spin-polarização. Essas matrizes entram diretamente na definição das autoenergias, das funções de Green e da transmissão eletrônica. O caráter aproximado, porém autoconsistente, da densidade eletrônica fornecida pelo DFTB é o que permite conciliar essa descrição eletrônica simplificada com a exigência de autoconsistência de carga e potencial estabelecida na Seção 1.7.7.

De forma resumida, o procedimento numérico empregado nesta tese para os cálculos de transporte segue as seguintes etapas:

1. Calculam-se, uma única vez, as propriedades eletrônicas dos contatos periódicos isolados – Hamiltoniano de *bulk*, cargas autoconsistentes e nível de Fermi –, conforme discutido na Seção 1.7.2;

2. Constrói-se o Hamiltoniano e a matriz de superposição da região central e dos blocos de acoplamento com os contatos (Equação (1.122));

3. A partir das funções de Green de superfície dos contatos, calculam-se as autoenergias $\mathbf{\Sigma}_{\alpha}^{r}$ e a função de Green retardada do sistema aberto (Eq. (1.125));

4. Obtêm-se a função de Green menor e, a partir dela, a matriz densidade da região central, decomposta em suas partes de equilíbrio e fora do equilíbrio (Eqs. (1.142)–(1.144));

5. Atualizam-se as cargas de Mulliken Δq_i e o potencial eletrostático associado, resolvendo-se a equação de Poisson sob as condições de contorno impostas pelos contatos (Eqs. (1.145) e (1.146));

6. Repete-se o procedimento a partir da etapa 3 até que tanto as cargas quanto o potencial eletrostático atinjam a convergência autoconsistente;

7. Uma vez convergido o ciclo, calculam-se as grandezas de interesse físico – transmissão eletrônica, corrente, perfis eletrostáticos e mapas de corrente local – a partir das expressões apresentadas nas Seções 1.7.5 e 1.7.6.

Essa combinação entre NEGF e DFTB preserva a interpretação física do transporte coerente estabelecida ao longo desta seção e, ao mesmo tempo, mantém a viabilidade numérica necessária para a análise de dispositivos realistas. A definição operacional dos parâmetros numéricos específicos – geometria dos contatos, número de pontos de energia, critérios de convergência do ciclo autoconsistente e demais detalhes computacionais – será apresentada no Capítulo 4, junto aos sistemas particulares aos quais essa formulação é aplicada.

1.8 Implementação computacional

Os cálculos apresentados nesta tese foram realizados com o pacote *open-source* DFTB+ [42], que implementa diferentes níveis da teoria DFTB em uma estrutura unificada, permitindo cálculos de estado fundamental, otimização geométrica, dinâmica molecular, estados excitados e transporte quântico dentro de um mesmo ambiente computacional.

A maior parte dos resultados foi obtida na aproximação SCC-DFTB, utilizando conjuntos de parâmetros Slater–Koster adequados à composição química de cada sistema investigado. Para as interações envolvendo C, H, N e B foi empregado predominantemente o conjunto *mio*, complementado por extensões específicas para compostos contendo boro [80, 113]. Nos casos envolvendo metais de transição, foram utilizados parâmetros da família *trans3d* [81, 114], no contexto do DFTB spin-polarizado. A definição da camada de

valência máxima de cada elemento seguiu, em todos os casos, as recomendações associadas à respectiva parametrização.

Os estados excitados foram calculados por meio dos módulos LR-TD-DFTB e RT-TD-DFTB implementados no DFTB+, os quais permitem obter energias de excitação, forças de oscilador e espectros ópticos a partir da formulação de resposta linear e de propagação em tempo real, respectivamente.

Parte da experiência necessária para a utilização criteriosa desses módulos, em particular do formalismo LR-TD-DFTB, foi adquirida durante um período de estágio de pesquisa realizado no Institut Lumière Matière (ILM), da Université Claude Bernard Lyon 1, na França, sob supervisão do Prof. Thomas Niehaus – um dos desenvolvedores do método DFTB, responsável, em particular, pela implementação original do formalismo de resposta linear dependente do tempo (LR-TD-DFTB) empregado no código. Esse período proporcionou um contato direto com aspectos práticos e conceituais do funcionamento interno do programa, permitindo compreender com maior profundidade tanto as potencialidades quanto as limitações do método – conhecimento que se mostrou determinante para a condução criteriosa dos cálculos de estados excitados apresentados nesta tese.

Os cálculos de transporte eletrônico, por sua vez, foram realizados utilizando a implementação NEGF-DFTB do código, incluindo a solução autoconsistente da equação de Poisson sempre que necessária para a descrição de dispositivos sob polarização finita.

As simulações foram executadas em estações de trabalho e em ambientes de computação de alto desempenho, explorando as implementações paralelas baseadas em MPI e OpenMP disponíveis no DFTB+. Rotinas auxiliares desenvolvidas em Python foram utilizadas para automatizar a geração dos arquivos de entrada, o processamento dos resultados e a extração das grandezas físicas analisadas ao longo deste trabalho, enquanto a visualização das estruturas e das quantidades espaciais foi realizada principalmente com o auxílio do VMD [115] e de ferramentas de pós-processamento específicas para cada tipo de cálculo.

1.9 Encaminhamento metodológico do trabalho

Os formalismos apresentados neste capítulo estabelecem a base conceitual utilizada ao longo de toda a tese. A DFT fornece o referencial teórico para a descrição da estrutura eletrônica no estado fundamental, enquanto o DFTB constitui a aproximação eficiente empregada na maior parte dos cálculos realizados. As extensões dependentes do tempo permitem investigar a resposta óptica e a natureza das excitações eletrônicas, ao passo que o formalismo NEGF possibilita descrever o transporte eletrônico em dispositivos abertos sob polarização finita. Por fim, a implementação computacional apresentada nesta última seção situa esses formalismos no contexto prático em que foram efetivamente empregados, incluindo as parametrizações, os pacotes e a experiência metodológica que sustentam os resultados discutidos adiante.

Nos capítulos seguintes, esses elementos serão utilizados de forma aplicada para investigar, em diferentes contextos, de que modo a geometria, a dopagem e a topologia eletrônica de nanodispositivos baseados em grafenileno influenciam suas propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte. Este capítulo funciona, portanto, como a base teórica e metodológica unificadora sobre a qual se apoia toda a discussão desenvolvida a seguir.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA E ÓPTICA DE NANOFLOCOS DE GRAFENILENO

2.1 Introdução

Em nanoestruturas finitas derivadas de materiais bidimensionais, a resposta eletrônica e óptica depende não apenas da composição química do sistema, mas também de sua geometria global, de suas dimensões e da natureza de suas bordas. Nesse regime, efeitos de confinamento quântico, anisotropia estrutural e simetria espacial podem modificar significativamente os estados de fronteira, o tamanho do gap e a distribuição das transições opticamente ativas. Estruturas finitas obtidas a partir de materiais bidimensionais são conhecidas como flocos (*flakes*) e, quando suas dimensões se encontram na escala nanométrica, recebem a denominação de nanoflocos. Essas características tornam os nanoflocos uma plataforma particularmente adequada para investigar, de forma sistemática e controlada, como parâmetros estruturais influenciam as propriedades eletrônicas e espectroscópicas.

No caso de sistemas à base de grafenileno, essa questão é especialmente relevante. Diferentemente do grafeno, o grafenileno apresenta caráter semicondutor intrínseco e uma rede porosa formada por anéis de diferentes tamanhos, o que introduz uma topologia eletrônica distinta e abre a possibilidade de regimes de confinamento e excitação não triviais. Em estruturas finitas, espera-se que essa combinação entre porosidade, forma global e terminação de borda produza assinaturas próprias tanto nos orbitais próximos ao gap quanto nos espectros de absorção.

Estudos anteriores já indicaram que materiais relacionados ao grafenileno podem exibir

resposta óptica rica e efeitos excitônicos relevantes, enquanto resultados obtidos para nanoestruturas finitas de carbono mostram que forma e borda desempenham papel central na definição de estados localizados e na natureza das excitações de baixa energia [18, 116, 117]. No entanto, ainda permanece pouco explorada uma descrição sistemática dos nanoflocos de grafenileno que conecte, de maneira unificada, tamanho, geometria e terminação de borda à estrutura eletrônica de fronteira e ao caráter microscópico das excitações ópticas dominantes.

É nesse contexto que se insere o presente capítulo. Investigamos aqui nanoflocos de grafenileno passivados com hidrogênio, cobrindo uma ampla faixa de tamanhos e considerando três geometrias globais – hexagonal, triangular e retangular – combinadas com bordas do tipo *armchair* e *zigzag*. O objetivo central deste capítulo é determinar como a forma global e a terminação de borda afetam o gap HOMO-LUMO, a distribuição espacial dos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi e as características dos espectros de absorção.

Para isso, combinamos cálculos de estrutura eletrônica no estado fundamental com simulações de estados excitados no contexto da aproximação TD-DFTB, empregando tanto a formulação em tempo real (RT) quanto a abordagem de resposta linear (LR). Essa estratégia permite relacionar tendências espectrais globais à natureza orbital das transições mais relevantes, fornecendo uma descrição atomística das excitações ópticas em sistemas contendo desde algumas dezenas até milhares de átomos.

Assim, este capítulo tem como finalidade estabelecer a caracterização eletrônica e óptica dos nanoflocos de grafenileno que servirá de base para as discussões posteriores da tese. Em particular, os resultados apresentados a seguir permitem identificar quais aspectos da geometria e das bordas controlam a resposta espectral desses sistemas e em que medida tais estruturas podem ser entendidas como blocos construtivos para nanoestruturas opticamente ativas.

2.2 Metodologia

2.2.1 Nanoflocos de grafenileno: geometria e nomenclatura

Antes de apresentar os resultados propriamente ditos, é importante descrever os sistemas investigados, uma vez que os nanoflocos de grafenileno introduzidos neste capítulo serão utilizados como base estrutural em praticamente todos os capítulos seguintes desta tese.

Os nanoflocos estudados são fragmentos finitos, obtidos a partir da rede periódica de grafenileno, recortados segundo três geometrias globais distintas: hexagonal, triangular e retangular. Cada uma dessas famílias foi ainda construída com dois tipos de terminação de borda, *armchair* e *zigzag*, que diferem na orientação com que o contorno da estrutura

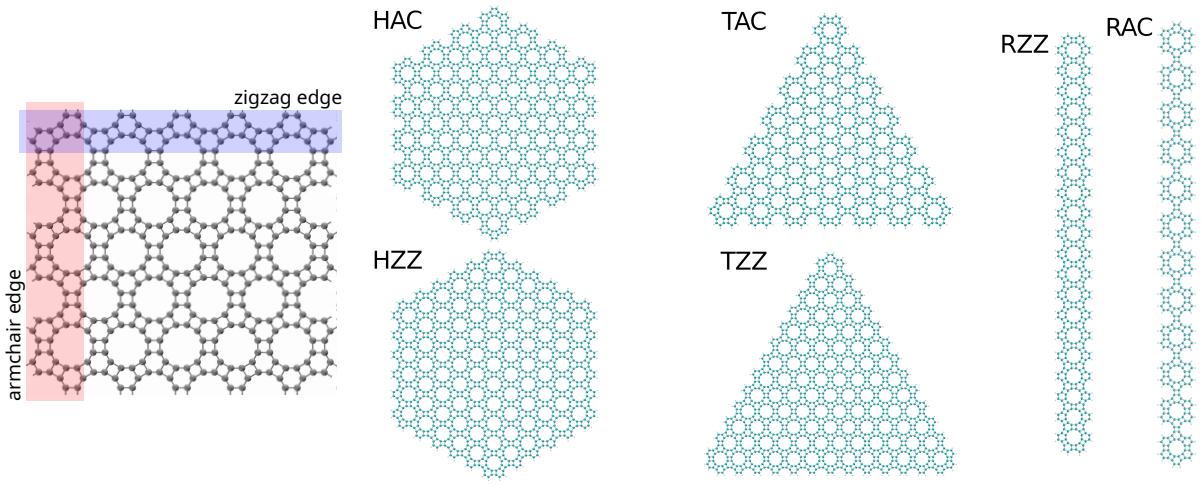


Figura 2.1: Nanoflocos de grafenileno de diferentes formas e tipos de borda.

corta a rede porosa em relação aos eixos cristalográficos do grafenileno, resultando em perfis de borda com arranjos locais de anéis distintos. Todas as combinações de forma e borda consideradas neste trabalho estão ilustradas na Figura 2.1.

Para identificar de forma sistemática cada um desses sistemas, adotamos ao longo de toda a tese a notação HZZ, HAC, TZZ, TAC, RZZ e RAC, em que a primeira letra indica a geometria global da estrutura – H para hexagonal, T para triangular e R para retangular –, enquanto as duas letras seguintes indicam o tipo de borda, *armchair* (AC) ou *zigzag* (ZZ). Para distinguir flocos de tamanhos diferentes dentro de uma mesma família, adiciona-se ainda um número correspondente à quantidade de poros dodecagonais presentes ao longo da borda da estrutura, o qual funciona como parâmetro de controle do tamanho do sistema dentro de cada família geométrica. Assim, por exemplo, HAC-4 designa um floco hexagonal com borda *armchair* e quatro poros dodecagonais ao longo da borda, enquanto RZZ-20 designa um floco retangular com borda *zigzag* e vinte poros ao longo de sua maior dimensão. Na Figura 2.1, estão mostrados, a título de exemplo, os flocos HAC-4, HZZ-6, TAC-7, TZZ-13, RAC-11 e RZZ-20.

Em todos os casos, as bordas dos nanoflocos foram passivadas com átomos de hidrogênio, de modo a saturar as ligações pendentes (*dangling bonds*) resultantes do truncamento da rede periódica. Essa passivação estabiliza quimicamente a borda da estrutura e preserva a conjugação π do sistema, sendo também, como discutido na próxima subseção, relevante para a convergência numérica dos cálculos autoconsistentes.

2.2.2 Detalhes computacionais

Os cálculos de estado fundamental foram realizados no formalismo SCC-DFTB, com o objetivo de obter as geometrias otimizadas e a configuração eletrônica de cada nanofloco. A passivação das bordas com hidrogênio foi necessária também para melhorar a convergência do ciclo autoconsistente, evitando a presença de *dangling bonds* que introduziriam estados

eletrônicos espúrios próximos ao nível de Fermi. Como verificação de consistência do procedimento de otimização, todas as estruturas obtidas mostraram-se totalmente planares, reforçando seu caráter bidimensional.

A caracterização eletrônica dos estados de fronteira – isto é, aqueles situados próximos ao nível de Fermi – foi realizada por meio da densidade de estados total e projetada (DOS e PDOS). Complementarmente, a distribuição espacial dos orbitais de fronteira foi analisada de duas formas: por meio da LDOS, obtida pela decomposição das contribuições atômicas para os estados eletrônicos, e por meio do módulo quadrado das funções de onda dos orbitais moleculares, calculado com o *waveplot*. Enquanto a LDOS fornece uma visão mais compacta da localização eletrônica no sistema, a visualização direta dos orbitais moleculares permite identificar melhor simetrias, degenerescências e padrões nodais – ambas as representações são empregadas de forma complementar na Seção 2.3.2.

Os estados excitados foram obtidos por meio de duas formulações complementares do TD-DFTB: a propagação em tempo real (RT-TD-DFTB, descrita na Seção 1.6.3), utilizada para obter os espectros de absorção completos de cada nanofloco, e a abordagem de resposta linear (LR-TD-DFTB, descrita na Seção 1.6.2), na qual os estados excitados são obtidos a partir da equação de Casida e cada excitação pode ser descrita, em boa aproximação, como uma combinação linear de transições de partícula única entre orbitais ocupados e desocupados. Essa segunda abordagem permite identificar quais pares de orbitais moleculares contribuem dominantemente para cada estado excitado, sendo empregada para caracterizar microscopicamente os picos mais relevantes dos espectros de absorção. Ao longo deste capítulo, os orbitais ocupados associados a uma dada excitação são referidos como orbitais do buraco, enquanto os orbitais virtuais correspondentes são referidos como orbitais do elétron; a notação MO_n indica o n-ésimo orbital molecular da estrutura considerada, e, no caso de orbitais degenerados, são mostradas as superposições correspondentes.

Por fim, cabe destacar uma limitação metodológica relevante para a interpretação dos resultados: como o DFTB trata explicitamente apenas os elétrons de valência, excitações muito altas em energia, envolvendo estados muito afastados do nível de Fermi, tendem a ser descritas com menor confiabilidade nesse nível de teoria. Por essa razão, restringimos a análise das excitações à faixa espectral do UV-vis, aproximadamente entre 1.6 e 3.1 eV, o que, além de mitigar essa limitação, coincide com a região de maior interesse do ponto de vista experimental. Como será mostrado na Seção 2.3.1, essa janela energética corresponde, para os nanoflocos de grafenileno, a uma região dominada por estados π derivados de orbitais p_z do carbono, de modo que as transições analisadas a seguir podem ser caracterizadas, em primeira aproximação, como do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Estrutura eletrônica no estado fundamental

A Figura 2.2 apresenta a comparação da DOS e da PDOS para algumas das estruturas consideradas. Observa-se que, na vizinhança do nível de Fermi, os estados eletrônicos são dominados principalmente por contribuições dos orbitais p_z, confirmando que as transições ópticas de menor energia – justamente aquelas analisadas na janela espectral definida na Seção 2.2.2 – envolvem predominantemente estados do tipo π.

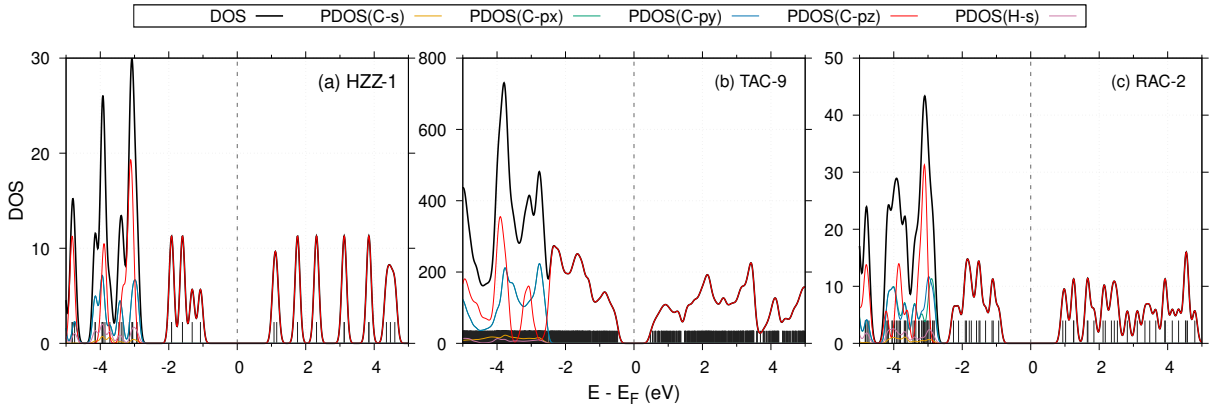


Figura 2.2: DOS e PDOS para exemplos de nanoflocos de diferentes formas e tamanhos.

Um segundo aspecto da Figura 2.2 merece destaque: o espaçamento energético entre os estados discretos que compõem a DOS varia sistematicamente com o tamanho do nanofloco. Nas estruturas menores, com poucos átomos, como nos painéis (a) e (c), as barras verticais que delimitam os estados discretos no eixo de energia aparecem mais espaçadas entre si, resultando em uma DOS composta por picos individualizados. À medida que se avança para estruturas maiores, como no painel central (b), um número crescente de estados passa a se acumular em intervalos de energia cada vez mais estreitos, de modo que os picos discretos tendem a se aglomerar e a densidade de estados passa a se assemelhar, em aparência, a bandas contínuas de energia – um comportamento esperado à medida que o sistema finito se aproxima do limite periódico do grafenileno. Adiantando um ponto que será retomado na Seção 2.3.3, esse mesmo efeito de tamanho se manifesta diretamente nos espectros de absorção óptica: como a energia de excitação está intrinsecamente ligada à diferença de energia entre os níveis ocupados e desocupados envolvidos na transição, nanoflocos pequenos, com níveis eletrônicos mais espaçados, tendem a produzir picos de absorção mais pronunciados e bem destacados uns dos outros, enquanto flocos maiores, com níveis mais próximos entre si, originam espectros progressivamente mais densos e com picos mais largos.

Conhecer a distribuição espacial desses estados é de grande interesse, pois ela nos permite antecipar o caráter de possíveis excitações eletrônicas. Em particular, quando orbitais ocupados e desocupados apresentam localizações espaciais distintas, podem surgir

transições associadas a uma redistribuição relevante de carga dentro da própria nanoestrutura. Esse tipo de mecanismo é amplamente discutido no contexto de estados do tipo transferência de carga, que têm papel importante em sistemas doador-aceitador e em aplicações fotovoltaicas e fotoativas [118, 119].

2.3.2 Orbitais de fronteira

Motivada por essa questão, a Figura 2.3 apresenta uma visualização dos orbitais de fronteira de alguns nanoflocos com borda zigzag, combinando as representações de LDOS e de módulo quadrado das funções de onda descritas na Seção 2.2.2.

A partir da Figura 2.3, observa-se que, nos flocos triangulares e hexagonais, alguns estados aparecem em pares degenerados. Nesses casos, dois orbitais moleculares de mesma energia foram associados a uma única representação de LDOS, já que ambos contribuem conjuntamente para o mesmo nível eletrônico. Quando analisados em conjunto, esses pares recuperam a simetria global da estrutura, o que fica particularmente evidente nos nanoflocos de maior simetria.

Nos flocos retangulares, por outro lado, não se observa esse mesmo padrão de degenerescência na janela de orbitais mostrada. Isso está de acordo com a simetria mais baixa dessas estruturas e com seu caráter mais anisotrópico, que as aproxima, em certa medida, de um regime quase unidimensional.

De modo mais geral, em todos os nanoflocos analisados, independentemente da geometria, observa-se uma correspondência aproximadamente simétrica entre a distribuição espacial dos orbitais ocupados e desocupados em torno do nível de Fermi: pares do tipo HOMO$-n$/LUMO$+n$ tendem a ocupar regiões equivalentes da nanoestrutura, refletindo a simetria elétron-buraco aproximada característica de sistemas conjugados p_z descritos nesse nível de teoria. Em especial, nos flocos retangulares o padrão simétrico surge junto a uma reorganização dentro de uma mesma região. Por exemplo, H-2 e L+2 no floco retangular ocupam a mesma região verticalmente, mas uma está na parte exterior e a outra no anel central. Esse comportamento é consistente com o caráter quase unidimensional dessas geometrias, discutido acima.

Outro aspecto importante é que nem todos os orbitais de fronteira apresentam o mesmo tipo de distribuição espacial. Em alguns casos, como nos orbitais H-2 e L+2 dos flocos TZZ-2 e RZZ-5, bem como em H-3 e L+3 do HZZ-2, a densidade eletrônica concentra-se preferencialmente nas bordas da estrutura. Em contraste, outros orbitais apresentam caráter mais interno, com maior peso na região central do floco. Essa alternância entre estados de borda e estados mais centrais chama atenção porque pode favorecer excitações em que a densidade eletrônica é deslocada de uma região para outra da nanoestrutura.

Essas observações motivaram a etapa seguinte do trabalho, na qual passamos à descrição dos estados excitados propriamente ditos. A ideia central foi investigar se os padrões

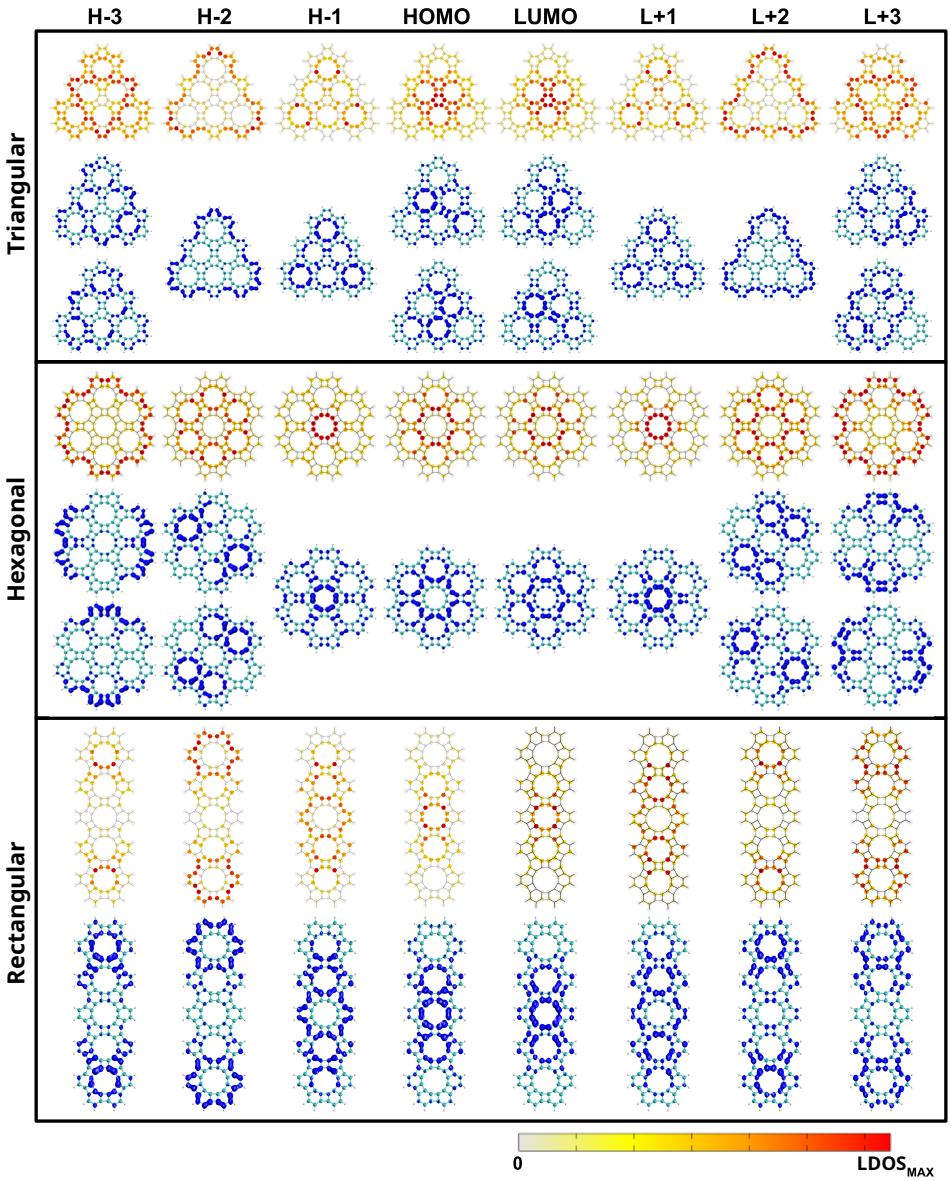


Figura 2.3: Distribuição espacial dos orbitais de fronteira de nanoflocos zigzag com diferentes geometrias. Em amarelo-vermelho são mostradas as contribuições obtidas via LDOS, enquanto em verde-azul é mostrado o módulo quadrado das funções de onda dos orbitais moleculares correspondentes.

espaciais sugeridos pela análise dos orbitais de fronteira de fato se traduzem em transições ópticas com caráter distinto, em especial naquelas em que há maior redistribuição eletrônica entre regiões centrais e bordas. Nessa etapa, a análise foi estendida para um conjunto mais amplo de nanoflocos, cujos resultados são apresentados nas figuras seguintes.

2.3.3 Espectros de absorção e natureza microscópica das transições

As Figuras 2.4, 2.5 e 2.6 reúnem, para cada família de flocos, os espectros de absorção calculados via RT-TD-DFTB e, ao lado, exemplos das transições associadas a alguns dos primeiros picos relevantes, identificadas e caracterizadas via cálculos LR-TD-DFTB. Os painéis da esquerda mostram a evolução dos espectros com o tamanho dos flocos, enquanto os painéis da direita ilustram, em termos de orbitais moleculares, a natureza microscópica de transições selecionadas.

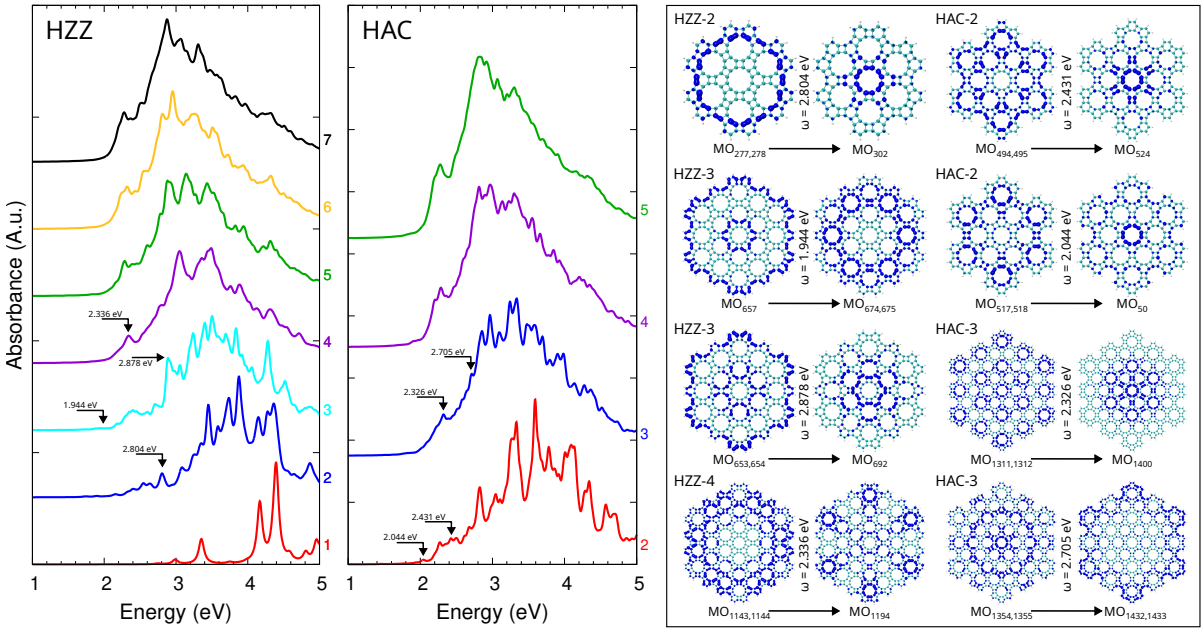


Figura 2.4: Espectros de absorção e transições eletrônicas selecionadas para nanoflocos hexagonais com bordas zigzag (HZZ) e armchair (HAC). À esquerda são mostrados os espectros para diferentes tamanhos de nanoflocos; à direita, exemplos das transições associadas a alguns dos primeiros picos de absorção.

De modo geral, os espectros de absorção óptica mostram que os menores flocos apresentam feições mais discretas e picos mais bem resolvidos, enquanto o aumento do tamanho leva a um adensamento progressivo das linhas espectrais e à formação de bandas mais largas. Esse comportamento é compatível com o aumento do número de estados eletrônicos disponíveis e com a diminuição do espaçamento entre níveis conforme a dimensão do floco cresce. Uma visualização desse efeito pode ser notada, por exemplo, na Figura 2.2(b), em que a maior densidade de estados nas vizinhanças do gap já antecipa uma resposta óptica mais congestionada.

Em vários dos casos selecionados, os orbitais do buraco e do elétron associados à excitação não ocupam exatamente as mesmas regiões da nanoestrutura. Em vez disso, observa-se com frequência uma redistribuição da densidade eletrônica entre bordas e região central, ou entre diferentes subregiões do próprio floco. Esse comportamento está em consonância

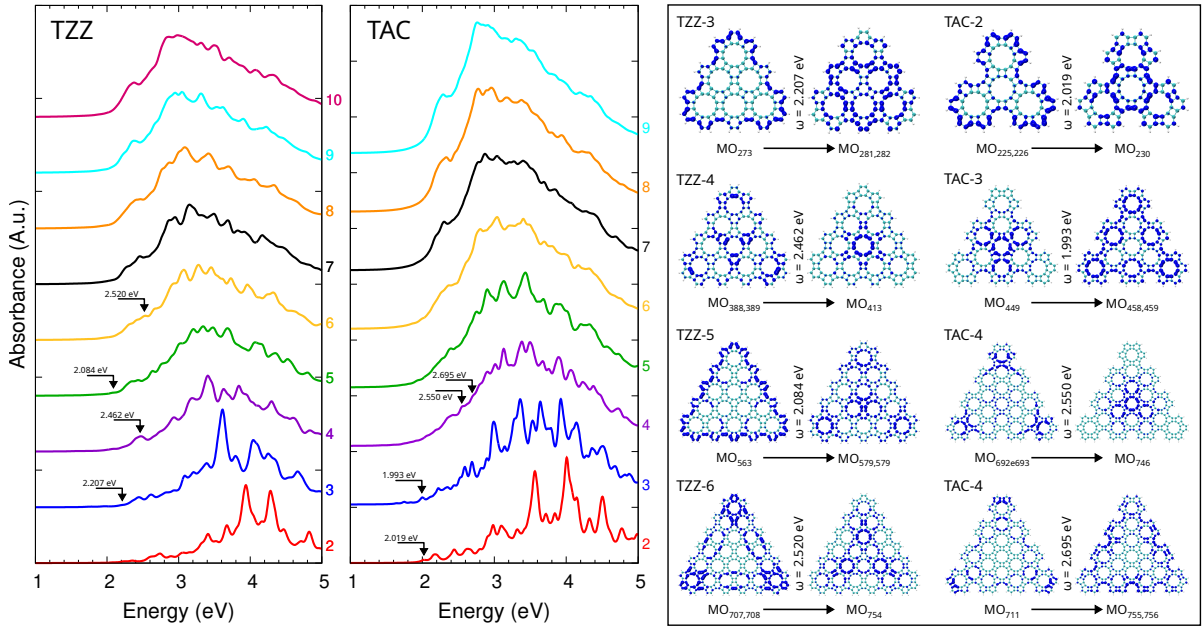


Figura 2.5: Espectros de absorção e transições eletrônicas selecionadas para nanoflocos triangulares com bordas zigzag (TZZ) e armchair (TAC). À esquerda são mostrados os espectros para diferentes tamanhos; à direita, exemplos das transições associadas a alguns dos primeiros picos de absorção.

com a análise dos orbitais de fronteira discutida na Seção 2.3.2 e reforça a interpretação de que parte das transições ópticas de baixa energia apresenta caráter espacialmente não local, com indícios de transferência interna de carga ao longo do nanofloco.

Para os nanoflocos hexagonais, esse comportamento é particularmente evidente. Diversas das excitações selecionadas mostram uma redistribuição clara da densidade eletrônica entre regiões periféricas e centrais da estrutura, como ocorre para as transições em $\omega = 2.804$, 2.044, 2.431, 2.878 e 2.705 eV. Em todos esses casos, observa-se que o orbital inicial e o orbital final não ocupam exatamente as mesmas regiões do floco, o que sugere um grau não desprezível de separação espacial entre elétron e buraco. Outros padrões também merecem destaque. A excitação em $\omega = 2.336$ eV no HZZ-4, por exemplo, parte de um orbital predominantemente localizado nas bordas e leva a um orbital eletrônico com padrão nodal bidimensional mais concentrado nos vértices do floco. Já as excitações em $\omega = 1.944$ e 2.326 eV partem de orbitais relativamente delocalizados e conduzem a orbitais finais mais localizados, seja em regiões internas, seja em regiões externas da estrutura.

Nos flocos triangulares, o caráter borda $\leftrightarrow$ centro também aparece de forma recorrente, como nas transições em $\omega = 2.019$, 1.993, 2.084, 2.550 e 2.520 eV. Um caso particularmente interessante é a excitação em $\omega = 2.695$ eV no TAC-4, em que a transição permanece mais localizada nas bordas, mas migra de uma distribuição concentrada nos vértices para outra mais distribuída ao longo das porções médias das arestas do floco. As transições observadas em TZZ-3 e TZZ-4 exibem comportamento semelhante ao discutido para HAC-3, envolvendo a passagem de estados mais delocalizados para estados mais localizados na

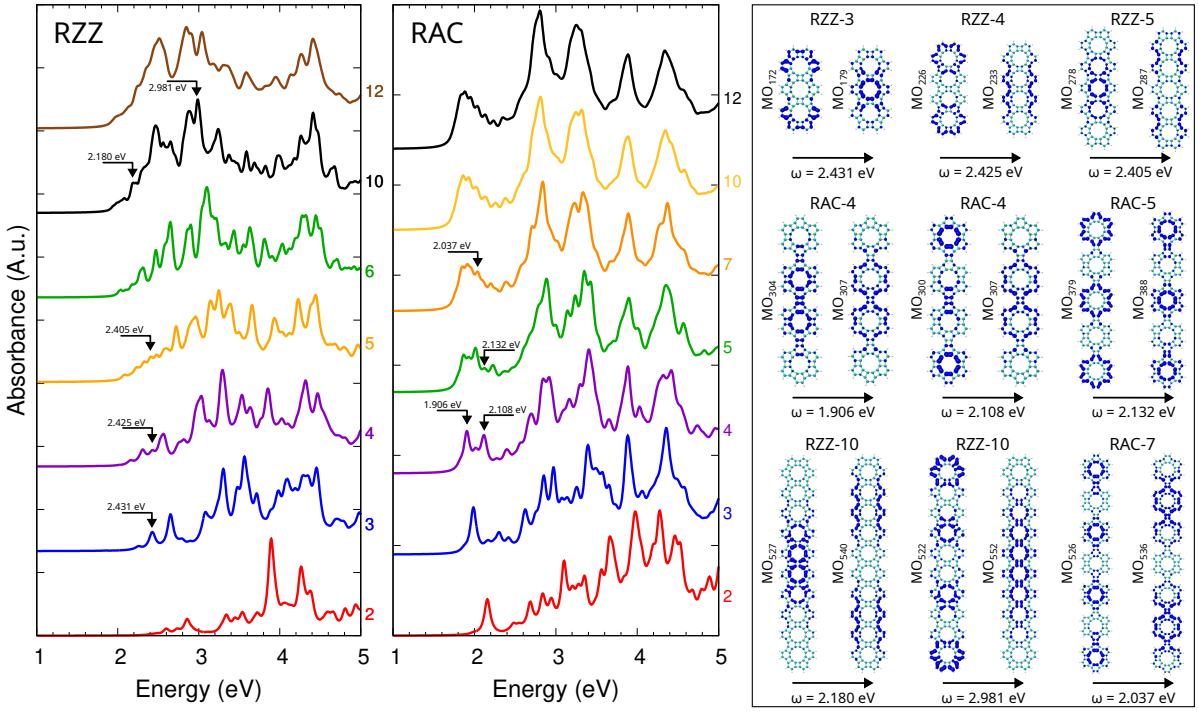


Figura 2.6: Espectros de absorção e transições eletrônicas selecionadas para nanoflocos retangulares com bordas zigzag (RZZ) e armchair (RAC). À esquerda são mostrados os espectros para diferentes tamanhos; à direita, exemplos das transições associadas a alguns dos primeiros picos de absorção.

parte externa da estrutura. Esse resultado reforça a ideia de que a geometria triangular favorece redistribuições eletrônicas espacialmente bem marcadas entre diferentes subregiões da nanoestrutura.

Nos flocos retangulares, assim como nos casos anteriores, muitas excitações envolvem redistribuição de densidade eletrônica entre a região central e as extremidades do floco, como se observa nas transições em $\omega = 2.431$, 2.425, 2.405, 2.180, 2.108 e 2.981 eV. Em outros casos, como nas excitações em $\omega = 1.906$ e 2.132 eV observadas em sistemas RAC, a redistribuição eletrônica ocorre entre regiões internas e externas de um mesmo poro dodecagonal, caracterizando um processo mais local e de curto alcance. Outro exemplo interessante é a excitação em $\omega = 2.037$ eV, em que ocorre uma transição do tipo borda-centro confinada às subregiões superior e inferior do floco, envolvendo os três poros dodecagonais mais externos próximos à borda.

Apesar dessas tendências gerais, a geometria do nanofloco exerce uma influência qualitativa muito forte tanto sobre a natureza das excitações quanto sobre a forma dos espectros de absorção. Nos flocos hexagonais e triangulares, os orbitais moleculares tendem a se espalhar por grande parte da superfície da estrutura, formando padrões nodais que lembram modos normais de uma membrana bidimensional confinada. Em contraste, os flocos retangulares exibem um comportamento mais próximo de sistemas quase unidimensionais. Nessas estruturas, orbitais como MO_{379} no RAC-5, MO_{522} no RZZ-10 e MO_{526} no RAC-7

se estendem preferencialmente ao longo do eixo longitudinal do floco, formando padrões nodais que acompanham o comprimento da estrutura e levam a uma resposta óptica qualitativamente distinta.

Do ponto de vista físico, essa separação espacial entre os orbitais do buraco e do elétron é uma característica desejável em diversos contextos de aplicação. Quando elétron e buraco associados a uma excitação passam a ocupar preferencialmente regiões distintas da nanoestrutura, a sobreposição entre suas funções de onda diminui, o que tende a reduzir a probabilidade de recombinação direta e pode favorecer processos de separação de carga – um requisito central em aplicações fotovoltaicas e fotocatalíticas. Esse tipo de excitação com caráter de transferência de carga também é compatível com a formação de éxcitons com momento de dipolo intrínseco, cuja função de onda combina, de forma não trivial, a densidade do elétron e a do buraco em regiões espacialmente separadas do nanofloco. Uma caracterização quantitativa desses possíveis estados excitônicos, no entanto, exige ferramentas de análise específicas, retomadas nas conclusões deste capítulo.

Nesse sentido, cada uma das geometrias investigadas se mostra interessante sob uma perspectiva distinta de aplicação. Os flocos hexagonais e triangulares, por preservarem maior simetria e por concentrarem as redistribuições de carga entre regiões bem definidas (borda-centro, vértice-aresta), são bons candidatos a atuarem como blocos construtivos isotrópicos, com resposta óptica ajustável pelo tamanho e potencial uso como pontos quânticos ou unidades básicas para nanoestruturas maiores e mais complexas. Já os flocos retangulares, justamente por seu caráter quase unidimensional e pela resposta óptica anisotrópica associada aos padrões nodais ao longo do eixo longitudinal, são particularmente atrativos para aplicações que se beneficiam de uma resposta óptica direcional ou polarizada, como guias de onda em nanoescala ou elementos ativos em dispositivos optoeletrônicos com geometria de nanofita. Essa diversidade de comportamentos dentro de uma mesma classe de materiais reforça o potencial dos nanoflocos de grafenileno como plataforma versátil para o desenho de nanoestruturas opticamente ativas.

Essa diferença geométrica também se manifesta diretamente na forma dos espectros de absorção. Flocos hexagonais e triangulares tendem a apresentar conjuntos de picos relativamente agrupados, enquanto os retangulares exibem picos mais isolados no espectro óptico. Isso é particularmente evidente nos flocos RAC, na região entre aproximadamente 1.8 e 2.1 eV, onde se forma um pico bem definido e separado do restante do espectro. Essa separação está associada à menor degenerescência eletrônica e à anisotropia intrínseca dessas estruturas, em acordo com o comportamento dos orbitais mostrado na Figura 2.3. Do ponto de vista prático, esse efeito pode facilitar a identificação experimental de nanoflocos retangulares, especialmente daqueles com caráter mais próximo ao de fitas, por meio de espectroscopia óptica.

2.3.4 Evolução do gap eletrônico com tamanho e geometria

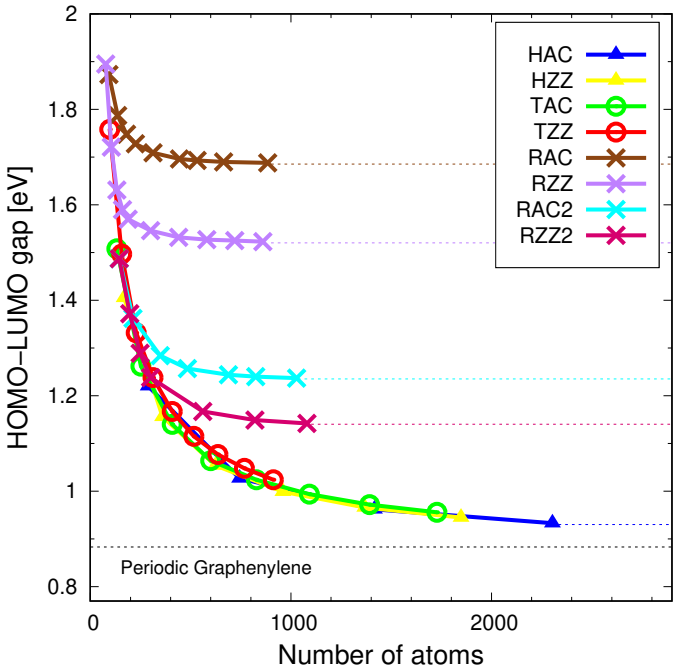


Figura 2.7: HOMO-LUMO gap em diferentes tamanhos e tipos de nanoflocos de grafenileno. Os valores dos gaps decrescem com o aumento do número de átomos no sistema, tendendo a um platô que depende do formato e terminação.

Uma tendência observada em todas as famílias de nanoflocos é o deslocamento sistemático dos espectros para menores energias à medida que o tamanho do sistema aumenta. Esse *redshift* está diretamente relacionado à redução progressiva do gap eletrônico com o aumento do número de átomos no floco, como mostrado na Figura 2.7. À medida que a nanoestrutura cresce, sua resposta eletrônica se aproxima gradualmente daquela esperada para o grafenileno periódico. No nível de teoria empregado neste trabalho, esse limite corresponde a um gap de 0.883 eV, obtido em cálculos DFTB usando os mesmos parâmetros.

A saturação desse comportamento eletrônico, no entanto, depende da geometria dos flocos. Para as famílias hexagonais e triangulares, a convergência em direção a um regime próximo ao limite periódico é observada em sistemas com cerca de $\sim$ 1800 a $\sim$ 2400 átomos, independentemente do tipo de borda. Já para os flocos retangulares, a situação é distinta: além de ocorrer em sistemas com menos átomos, a saturação depende de forma mais pronunciada do tipo de borda. Quando apenas o comprimento da estrutura é aumentado, o gap HOMO-LUMO tende a saturar em torno de 1.68 eV para os flocos RAC e 1.52 eV para os flocos RZZ. Com o objetivo de investigar o efeito da dimensão transversal, foram também considerados sistemas com um poro adicional na largura, denotados por RAC2 e RZZ2. Mesmo esse pequeno aumento na largura produz uma redução significativa do gap, aproximando seus valores daqueles observados em flocos com

caráter mais bidimensional. Esse resultado evidencia a forte sensibilidade da estrutura eletrônica dos nanoflocos retangulares de grafenileno à sua dimensionalidade efetiva.

Do ponto de vista prático, essa diferença entre os valores de gap dos flocos retangulares com diferentes tipos de borda pode ser explorada como um critério adicional de identificação estrutural. Em conjunto com as diferenças já observadas na forma dos espectros de absorção, isso sugere que medidas ópticas e eletrônicas podem ajudar a distinguir experimentalmente nanoflocos retangulares de grafenileno com diferentes terminações e dimensionalidades efetivas.

2.4 Conclusões

Neste capítulo, foi realizada uma caracterização sistemática das propriedades eletrônicas e ópticas de nanoflocos de grafenileno com diferentes formas, tamanhos e tipos de borda – sistemas que servirão de base estrutural para os capítulos seguintes desta tese. De modo geral, os resultados mostraram que a geometria global da estrutura, a terminação de borda e o tamanho do floco influenciam de maneira significativa tanto a organização dos estados eletrônicos próximos ao gap quanto a forma dos espectros de absorção.

A análise dos estados excitados mostrou que muitas transições envolvem redistribuições espaciais internas de carga no nanofloco, com caráter de transferência de carga que varia sistematicamente com a geometria: alternância entre bordas e centro nos flocos hexagonais e triangulares, e reorganização ao longo do eixo longitudinal nos flocos retangulares. Esse tipo de comportamento é particularmente interessante porque sugere a possibilidade de controlar, por meio da geometria, o caráter microscópico das excitações ópticas – incluindo a eventual formação de éxcitons com separação espacial entre elétron e buraco –, aspecto relevante para o projeto de sistemas com resposta ajustável em nanoóptica, nanofotônica e dispositivos fotoativos.

Os espectros de absorção mostraram que a forma do nanofloco deixa assinaturas claras na resposta óptica. Em particular, os flocos retangulares exibem comportamento espectral distinto daquele observado nas estruturas com caráter mais bidimensional, apresentando picos mais isolados. Esse resultado sugere que nanofitas de grafenileno ou flocos retangulares estreitos podem ser identificados experimentalmente por meio de espectroscopia óptica, uma vez que suas feições espectrais diferem de maneira consistente das observadas para flocos hexagonais e triangulares.

Outro resultado importante foi a identificação de um *redshift* sistemático dos espectros de absorção com o aumento do tamanho dos flocos, justificado pela redução progressiva dos gaps eletrônicos. Nos sistemas retangulares, essa tendência assume características próprias: os valores assintóticos do gap dependem do tipo de borda e da extensão transversal da estrutura. Assim, os flocos retangulares distinguem-se simultaneamente pela forma do espectro óptico e pela evolução do gap com o tamanho, o que reforça seu caráter singular

dentro da família de nanoflocos investigada.

Em conjunto, esses resultados mostram que os nanoflocos de grafenileno podem ser usados como parâmetros de controle da resposta eletrônica e óptica em nanoescala. Essa caracterização estabelece a base necessária para os capítulos seguintes, nos quais tais sistemas passam a ser explorados em contextos mais aplicados, envolvendo funcionalização, sensoriamento e dispositivos.

Do ponto de vista metodológico, também é importante destacar que a descrição quantitativa de excitações ópticas em materiais de baixa dimensionalidade frequentemente requer abordagens mais sofisticadas, como GW e a equação de Bethe-Salpeter, nas quais correções de quasipartículas e interações elétron-buraco – e, portanto, a formação de éxcitons propriamente ditos – são tratadas de forma explícita [116]. Entretanto, o custo computacional dessas abordagens cresce rapidamente com o tamanho do sistema, o que dificulta sua aplicação em estudos sistemáticos de famílias extensas de nanoestruturas. Nesse contexto, métodos aproximados baseados em DFT e em sua formulação dependente do tempo mostraram-se particularmente adequados para o presente problema, permitindo identificar tendências robustas, comparar grandes conjuntos de sistemas e acessar escalas de tamanho compatíveis com a proposta deste trabalho [120, 121].

Como perspectiva futura direta deste capítulo, os indícios de separação espacial entre elétron e buraco discutidos na Seção 2.3.3 motivam uma caracterização mais aprofundada do caráter excitônico das transições identificadas. Para isso, encontra-se em desenvolvimento uma análise sistemática das propriedades excitônicas dos nanoflocos de grafenileno por meio do pacote TheoDORE [122], que permite decompor cada estado excitado obtido via LR-TD-DFTB em descritores quantitativos de transferência de carga, tamanho do éxciton e grau de sobreposição espacial entre elétron e buraco. Resultados preliminares dessa análise, ainda em fase de preparação para publicação, são apresentados no Apêndice A.2.1. Assim, a estratégia adotada neste capítulo conciliou viabilidade computacional e interpretação física detalhada, servindo como base tanto para as investigações mais direcionadas desenvolvidas nos capítulos posteriores quanto para a caracterização excitônica mais completa que vem sendo desenvolvida como desdobramento direto deste trabalho.

CAPÍTULO 3

NANOFLOCOS DE GRAFENILENO PARA DETECÇÃO DE GASES TÓXICOS

3.1 Introdução

A detecção de gases tóxicos e de compostos voláteis de interesse ambiental e industrial é um problema de grande relevância tecnológica, com impacto direto em monitoramento ambiental, segurança ocupacional e proteção da saúde pública. Nesse contexto, cresce o interesse por plataformas sensoras capazes de combinar alta sensibilidade, seletividade química e possibilidade de resposta rápida, preferencialmente em arquiteturas miniaturizadas e compatíveis com dispositivos de baixa potência. Materiais nanoestruturados, em especial aqueles derivados de sistemas bidimensionais, têm se destacado nesse cenário devido à sua elevada razão área-volume e à forte dependência de suas propriedades eletrônicas e ópticas em relação a perturbações locais induzidas por adsorção molecular [123–125].

Entre os materiais de carbono de baixa dimensionalidade, estruturas porosas relacionadas ao grafeno apresentam interesse particular para sensoriamento químico. No caso do grafenileno, sua rede bidimensional combina porosidade intrínseca, caráter semicondutor e flexibilidade para funcionalização, características que o tornam especialmente promissor para interações com espécies moleculares adsorvidas [35, 126, 127]. Em nanoflocos finitos, além disso, a presença de bordas, estados discretos próximos ao gap e espectros ópticos fortemente dependentes da estrutura abre a possibilidade de explorar mudanças eletrônicas e espectroscópicas como sinais de detecção.

Entretanto, a adsorção de muitas moléculas sobre superfícies de carbono puras tende a ser relativamente fraca, o que pode limitar a sensibilidade e a seletividade do material. Uma estratégia amplamente empregada para contornar esse problema consiste na funcionalização com metais de transição, capaz de modificar o ambiente eletrônico local,

criar sítios ativos mais reativos e intensificar o acoplamento entre a nanoestrutura e a molécula adsorvida [128, 129]. No caso do grafenileno, essa possibilidade é particularmente promissora, pois sua rede porosa oferece sítios estruturalmente distintos para acomodação de metais e moléculas, favorecendo diferentes regimes de adsorção.

Além do interesse estrutural, a escolha das moléculas consideradas neste capítulo é motivada por sua relevância prática. Espécies como CO_2, HCN, nitrometano (CH_3NO_2) e metil isocianato (CH_3NCO) estão associadas, em diferentes contextos, a riscos ambientais, toxicológicos ou ocupacionais, o que torna importante o desenvolvimento de estratégias confiáveis para sua detecção. Ao mesmo tempo, a diversidade química desse conjunto fornece um cenário adequado para investigar seletividade, uma vez que diferentes grupos funcionais podem interagir de maneira distinta com os sítios metálicos ativos.

É nesse contexto que se insere o presente capítulo, que dá continuidade à caracterização eletrônica e óptica desenvolvida anteriormente e a projeta em uma situação de interesse aplicado. Aqui investigamos nanoflocos de grafenileno funcionalizados com metais de transição, na presença de moléculas adsorvidas de interesse toxicológico e ambiental. O objetivo central é avaliar em que medida a funcionalização metálica pode tornar esses nanoflocos candidatos viáveis ao uso como nanosensores seletivos, relacionando adsorção molecular, modificações eletrônicas e alterações na resposta óptica.

Para isso, combinamos cálculos de estrutura eletrônica no estado fundamental com simulações de excitações ópticas no contexto do TD-DFTB, de modo a analisar simultaneamente energias de adsorção, densidade de estados, gap eletrônico e espectros de absorção. A discussão é complementada por uma etapa de pós-processamento colorimétrico baseada no formalismo CIE, que permite traduzir variações espectrais em diferenças de cor perceptível. Dessa forma, o capítulo busca estabelecer as bases físicas e conceituais para discutir o uso de nanoflocos de grafenileno funcionalizados como plataformas de detecção óptica e eletrônica de gases tóxicos.

3.2 Metodologia

3.2.1 Sistemas estudados: nanofloco de referência e esquemas de funcionalização

O sistema de referência adotado neste capítulo é o nanofloco hexagonal de grafenileno passivado com hidrogênio, $C_{36}H_{12}$, correspondente ao HZZ-1 na notação introduzida no Capítulo 2, e denotado aqui, por simplicidade, apenas por GNF. Essa estrutura corresponde ao menor floco que preserva a simetria intrínseca da rede de grafenileno, ao mesmo tempo em que mantém o custo computacional em um nível compatível com a exploração sistemática de diferentes metais, moléculas adsorvidas e estados excitados.

A partir desse sistema de referência, foram consideradas duas estratégias distintas de funcionalização com metais de transição. Na primeira, denotada por TM-GNF, um átomo de carbono do nanofloco é substituído por um átomo metálico, caracterizando um processo de dopagem substitucional. Na segunda, denotada por TM/GNF, o átomo metálico é adsorvido sobre a superfície do floco sem substituição da rede. Em ambos os casos, foram investigados os metais Co, Fe, Ni, Sc e Ti. Uma representação desse esquema pode ser vista na Figura 3.1.

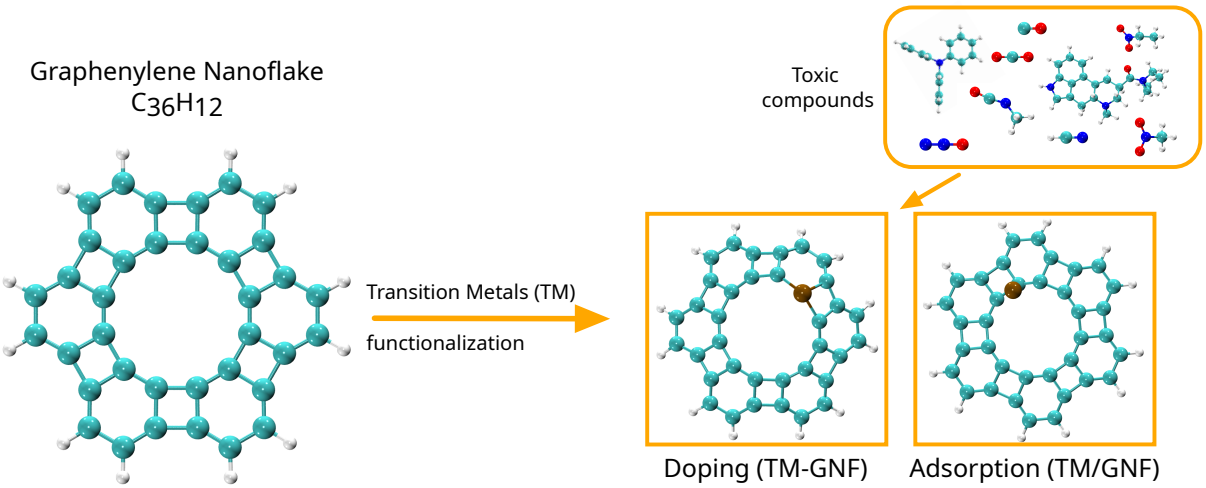


Figura 3.1: Representação esquemática do nanoflake de grafenileno (GNF) e dois esquemas de funcionalização: dopagem com metal de transição (TM-GNF) e adsorção de metal de transição (TM/GNF), ambos seguidos pela adsorção de gases. O detalhe superior ilustra uma seleção de gases (alguns deles tóxicos) estudados neste capítulo. Retirado de [23]

No caso da dopagem substitucional, diferentes sítios de substituição foram inicialmente considerados. Já para a funcionalização por adsorção, o átomo metálico foi posicionado, como configuração inicial, a aproximadamente 3 Å acima de diferentes regiões de teste do floco, incluindo o centro, anéis hexagonais, anéis quadrados e regiões de borda. Após a relaxação estrutural completa, a geometria de menor energia foi selecionada para cada metal e cada esquema de funcionalização. Essa etapa foi importante para garantir que

as análises posteriores fossem sempre realizadas a partir das configurações mais estáveis disponíveis dentro do espaço estrutural investigado.

Uma vez definidos os nanoflocos funcionalizados, passou-se à adsorção de um conjunto de moléculas de interesse toxicológico e ambiental. Foram consideradas moléculas de CO, CO_2, HCN, CH_3NCO, N_2O, $C_2H_5NO_2$, CH_3NO_2, trifenilamina $(C_6H_5)_3N$ e LSD ($C_{20}H_{25}N_3O$).

O monóxido de carbono, por exemplo, é um gás tóxico, incolor e inodoro, frequentemente associado a episódios de intoxicação [130, 131]. O dióxido de carbono, embora menos tóxico, é uma espécie de grande interesse em monitoramento ambiental por seu papel como gás de efeito estufa [132, 133]. O HCN, por sua vez, é um composto altamente tóxico e de relevância industrial, sendo um alvo importante em estratégias de detecção química [134]. Já o metil isocianato (CH_3NCO) é um composto perigoso associado a emissões industriais, atividades agrícolas e processos de combustão de biomassa [135]. De maneira semelhante, o N_2O também possui relevância ambiental [136], enquanto nitroetano e nitrometano são compostos voláteis de interesse industrial e com toxicidade suspeita [137, 138].

As moléculas maiores foram incluídas com um objetivo adicional. A trifenilamina é um composto orgânico utilizado em materiais funcionais e aplicações de sensoriamento [139, 140], enquanto o LSD foi considerado como uma molécula-teste estruturalmente mais complexa, útil para desafiar a capacidade de reconhecimento dos sistemas estudados. Embora nem todas as espécies consideradas sejam gases em condições usuais, ao longo deste capítulo elas serão tratadas de forma coletiva como “gases”, em um sentido mais amplo.

A escolha desse conjunto buscou reunir moléculas com diferentes funcionalidades químicas e distintos padrões esperados de interação com os sítios metálicos ativos, permitindo avaliar não apenas a intensidade da adsorção, mas também a seletividade potencial dos nanoflocos funcionalizados. Além disso, várias dessas espécies estão associadas a cenários relevantes de monitoramento químico, envolvendo segurança ocupacional, controle ambiental e detecção de compostos tóxicos.

3.2.2 Cálculos de estado fundamental e energias de adsorção

As geometrias otimizadas e as energias de adsorção foram obtidas via SCC-DFTB. Os cálculos foram realizados adotando um critério de convergência de 10^{-6} u.a. para as flutuações de carga de Mulliken. Para descrever adequadamente os metais de transição, foram empregados os conjuntos de parâmetros de Slater–Koster *trans3d* e *mio*, considerando polarização de spin colinear. Como a presença de metais de transição pode levar a diferentes estados de spin, foram testadas configurações com 0 a 5 elétrons desemparelhados, e, para cada sistema funcionalizado, foi selecionada a configuração de menor energia total. Os valores de spin assim obtidos foram posteriormente mantidos nos sistemas

com moléculas adsorvidas, uma vez que todos os gases considerados são diamagnéticos e, portanto, não introduzem elétrons desemparelhados adicionais. Correções de dispersão foram incluídas por meio de termos do tipo Lennard-Jones baseados no campo de força UFF (*Universal Force Field*), conforme descrito na Seção 1.3.5. Todas as geometrias foram totalmente relaxadas antes das análises eletrônicas e espectrais, procedimento aplicado tanto ao floco puro quanto aos sistemas funcionalizados e aos complexos formados após adsorção molecular.

Cabe observar que, diferentemente de cálculos *ab initio* realizados com conjuntos de funções de base explicitamente definidos e sistematicamente expansíveis, não foi aplicada neste trabalho uma correção explícita do tipo *counterpoise* para o erro de superposição de base (*basis set superposition error*, BSSE)[141]. No método DFTB, os elementos de matriz do Hamiltoniano e da superposição são obtidos a partir de integrais de dois centros pré-calculadas, tabuladas na forma de parâmetros de Slater–Koster. Esses parâmetros são construídos a partir de orbitais atômicos de valência mínimos e confinados, e incluem ainda um potencial repulsivo parametrizado. Embora a representação eletrônica em DFTB também empregue orbitais atômicos localizados e, portanto, não seja formalmente isenta de efeitos análogos ao BSSE, a separação entre esse erro, a incompletude da base mínima e os demais erros introduzidos pela parametrização não é direta. Em particular, as energias de interação no DFTB resultam do balanço entre os termos eletrônicos e o potencial repulsivo parametrizado, de modo que uma correção *counterpoise* não constitui, em geral, um procedimento rotineiro no método. Isso não implica a ausência de erros em energias de interação, especialmente para sistemas fracamente ligados, nos quais as limitações da base mínima, da aproximação de cargas e da descrição de dispersão podem ser relevantes. Uma quantificação específica desses efeitos exigiria análises adicionais, que estão além do escopo do presente trabalho.

A afinidade entre as moléculas dos gases e os nanoflocos foi quantificada por meio da energia de adsorção. Como foram considerados três tipos de substrato – GNF puro, TM-GNF e TM/GNF –, a energia de adsorção foi definida, em cada caso, pela diferença entre a energia total do complexo adsorvido e a soma das energias dos constituintes isolados. Assim, foram utilizadas as expressões

$$E_{\mathrm{ads}} = E_{\mathrm{gas/GNF}} - E_{\mathrm{GNF}} - E_{\mathrm{gas}}, \tag{3.1}$$

$$E_{\mathrm{ads}} = E_{\mathrm{gas/TM\text{-}GNF}} - E_{\mathrm{TM\text{-}GNF}} - E_{\mathrm{gas}}, \tag{3.2}$$

$$E_{\mathrm{ads}} = E_{\mathrm{gas/TMGNF}} - E_{\mathrm{TMGNF}} - E_{\mathrm{gas}}. \tag{3.3}$$

Nessas expressões, $E_{\mathrm{gas/GNF}}$, $E_{\mathrm{gas/TM\text{-}GNF}}$ e $E_{\mathrm{gas/TMGNF}}$ representam as energias totais dos sistemas após adsorção, enquanto E_{GNF}, $E_{\mathrm{TM\text{-}GNF}}$, E_{TMGNF} e E_{gas} correspondem, respectivamente, às energias do nanofloco puro, dos nanoflocos funcionalizados e da molécula

isolada. Valores negativos de E_{ads} indicam processos energeticamente favoráveis.

3.2.3 Estados excitados e espectros de absorção

Quanto à resposta óptica dos sistemas, a formulação de resposta linear da TD-DFTB foi utilizada. Como o foco deste capítulo está na modificação dos espectros de absorção induzida pela adsorção molecular, optou-se por uma abordagem que permitisse tratar um número grande de sistemas preservando custo computacional moderado. Nesse contexto, o TD-DFTB oferece uma alternativa eficiente ao TD-DFT convencional, mantendo a física essencial das excitações eletrônicas e permitindo analisar tendências espectrais e reorganizações eletrônicas em nanoestruturas funcionalizadas.

Como descrito no Capítulo 1, na LR-TD-DFTB as energias de excitação são obtidas a partir da equação de Casida, em que os estados excitados são escritos em termos de combinações lineares de transições entre orbitais ocupados e desocupados. Essa formulação permite determinar as energias das excitações e suas intensidades, possibilitando a construção dos espectros de absorção. O número de estados excitados incluídos em cada cálculo foi escolhido de modo a cobrir a faixa espectral entre 1.6 e 3.1 eV, correspondente aproximadamente à região do visível e do UV próximo analisada neste trabalho. Dependendo do tamanho e da complexidade do sistema, isso envolveu desde algumas centenas até mais de 600 excitações, assegurando convergência espectral nessa janela de energia.

3.2.4 Conversão colorimétrica dos espectros de absorção

Além da análise espectral convencional, foi realizada uma etapa de pós-processamento com o objetivo de converter os espectros de absorção em cores perceptíveis ao olho humano. A ideia por trás desse procedimento é bastante simples: Se a adsorção molecular modifica de forma suficientemente intensa a resposta óptica do sistema, então essa alteração também pode ser traduzida, ao menos em princípio, em uma mudança de cor. Isso permite discutir os resultados não apenas em termos de deslocamentos de picos e redistribuição de intensidade, mas também do ponto de vista de uma possível resposta visual, o que é particularmente interessante no contexto de sensores ópticos.

A representação visual das propriedades ópticas de um material pode ser obtida a partir da conversão de seu espectro de absorção em uma cor associada à percepção humana. Para isso, é necessário transformar a informação espectral em coordenadas em um espaço de cores padronizado, como o RGB, por meio de um modelo colorimétrico apropriado. Neste trabalho, foi desenvolvido um código inspirado nas ferramentas disponíveis no *ColorLab* [142], cujos algoritmos seguem procedimentos colorimétricos amplamente estabelecidos na literatura [143]. A lógica geral do procedimento é ilustrada na Figura 3.2.

Como ponto de partida, o programa utiliza os valores de absorbância $A(\lambda)$, escritos em função do comprimento de onda. A primeira etapa consiste em converter esse espectro de

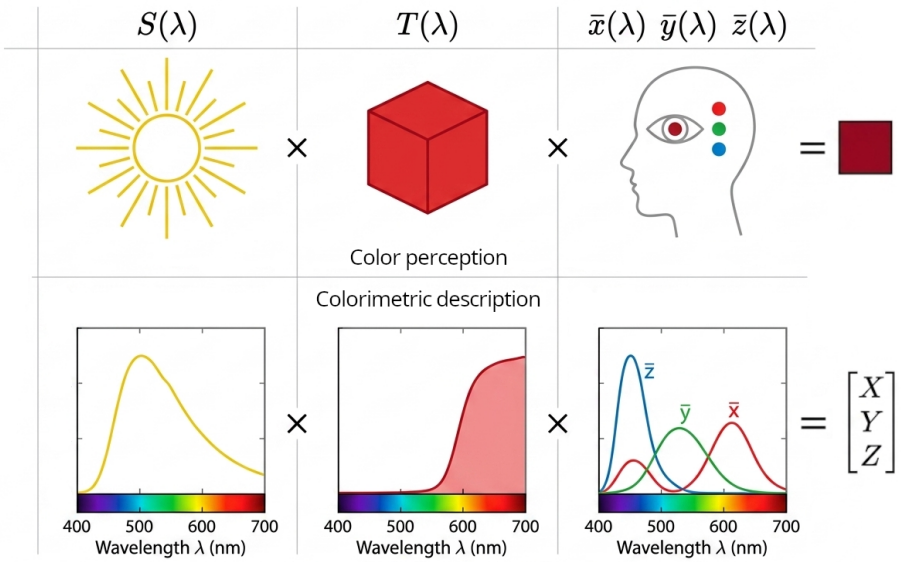


Figura 3.2: Esquema do procedimento de conversão colorimétrica utilizado neste trabalho. A cor percebida é obtida a partir da combinação entre a distribuição espectral do iluminante $S(\lambda)$, a transmitância do sistema $T(\lambda)$ e as funções de igualação de cor do observador padrão CIE 1931, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$. Esse procedimento permite converter o espectro óptico em coordenadas colorimétricas e, posteriormente, em valores no espaço sRGB. Figura adaptada de [143].

absorbância em um espectro de transmitância, assumindo-se refletância e espalhamento desprezíveis. Essa conversão é feita por meio da relação

$$T(\lambda) = 1 - A(\lambda), \tag{3.4}$$

de modo que $T(\lambda)$ passa a representar a fração da radiação incidente transmitida em cada comprimento de onda.

Em seguida, o espectro de transmitância é combinado com duas informações fundamentais da colorimetria: as funções de igualação de cor do observador padrão CIE 1931[1] [144], denotadas por $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$, e a distribuição espectral de potência do iluminante adotado, $S(\lambda)$. Neste trabalho foi utilizado o iluminante D65 [145], um padrão definido pela CIE para representar aproximadamente a luz média do dia sob céu nublado no hemisfério norte, com temperatura de cor correlata de aproximadamente 6500 K. A partir dessas

[1]As funções de igualação de cor (*Color Matching Functions*, CMFs) do observador padrão CIE 1931 representam a resposta média do sistema visual humano às diferentes cores do espectro visível. Elas se baseiam na sensibilidade dos três tipos de cones da retina (S, M e L), responsáveis pela percepção das componentes azul, verde e vermelha da luz. Para eliminar diferenças entre observadores, a CIE definiu o conceito de observador padrão, que representa matematicamente a resposta visual média de um indivíduo. As CMFs foram obtidas a partir de experimentos de igualação de cores e permitem converter a distribuição espectral de uma fonte luminosa nas coordenadas tristímulo X, Y e Z do espaço de cores CIE XYZ.

quantidades, obtêm-se os valores tristímulo no espaço CIE XYZ por meio das integrais

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda)\, T(\lambda)\, S(\lambda)\, d\lambda, \tag{3.5}$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda)\, T(\lambda)\, S(\lambda)\, d\lambda, \tag{3.6}$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda)\, T(\lambda)\, S(\lambda)\, d\lambda, \tag{3.7}$$

em que o intervalo de integração corresponde à região visível do espectro, aproximadamente entre 380 e 780 nm, equivalente a cerca de 1.65 a 3.1 eV.

Os valores X, Y e Z obtidos dessa forma definem a cor do sistema no espaço CIE XYZ. No entanto, para representar essa cor em dispositivos usuais, é necessário convertê-la para o espaço RGB. Isso é feito inicialmente por meio de uma transformação linear, dada por

$$\begin{bmatrix} R_{\text{lin}} \\ G_{\text{lin}} \\ B_{\text{lin}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.2406 & -1.5372 & -0.4986 \\ -0.9689 & 1.8758 & 0.0415 \\ 0.0557 & -0.2040 & 1.0570 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}. \tag{3.8}$$

Os componentes obtidos nessa etapa, R_{lin}, G_{lin} e B_{lin}, ainda correspondem a valores lineares. Para convertê-los ao padrão sRGB, é necessário aplicar uma correção gama, que leva em conta tanto a resposta não linear dos dispositivos de exibição quanto a própria percepção humana de brilho. Para cada canal, essa correção é dada por

$$C_{\text{srgb}} = \begin{cases} 12.92 \cdot C_{\text{lin}}, & \text{se } C_{\text{lin}} \leq 0.0031308, \\ 1.055 \cdot C_{\text{lin}}^{1/2.4} - 0.055, & \text{caso contrário,} \end{cases} \tag{3.9}$$

onde C representa qualquer um dos três componentes lineares, isto é, R_{lin}, G_{lin} ou B_{lin}.

Por fim, os valores obtidos são limitados ao intervalo [0,1] e multiplicados por 255, gerando os valores inteiros correspondentes ao padrão sRGB de 8 bits. Esse procedimento permite associar a cada espectro calculado uma cor aparente, facilitando uma interpretação mais intuitiva das alterações ópticas induzidas pela adsorção molecular. No contexto deste trabalho, essa etapa é especialmente útil porque permite discutir a resposta dos nanoflocos funcionalizados não apenas em termos espectroscópicos, mas também do ponto de vista de uma eventual detecção visual dos analitos adsorvidos.

É importante observar que essa etapa deve ser interpretada como uma representação qualitativa da resposta óptica, e não como uma previsão exata da aparência macroscópica de uma amostra real. A cor obtida depende diretamente da qualidade do espectro calculado e do modelo colorimétrico adotado, além de desconsiderar fatores experimentais como espessura da amostra, dispersão de tamanhos, concentração, espalhamento de luz e condições reais de iluminação. Ainda assim, essa conversão constitui uma ferramenta útil para comparar de forma intuitiva as modificações ópticas induzidas pela adsorção.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Funcionalização metálica e reorganização estrutural

Antes de analisar diretamente a resposta sensora dos nanoflocos de grafenileno, é importante compreender como a funcionalização com metais de transição e a adsorção molecular modificam a geometria do sistema. Em estruturas finitas desse porte, pequenas reorganizações locais podem ter impacto significativo sobre as propriedades eletrônicas e ópticas, uma vez que os estados próximos ao nível de Fermi dependem sensivelmente do ambiente químico e da simetria local. Desse modo, a funcionalização não deve ser vista apenas como uma etapa preparatória para a adsorção, mas como um mecanismo de ajuste fino das propriedades do nanofloco. A Figura 3.3 reúne geometrias otimizadas representativas dos sistemas funcionalizados considerados neste trabalho, contemplando tanto a dopagem substitucional (*TM-GNF*) quanto a adsorção de um átomo metálico sobre o floco (*TM/GNF*).

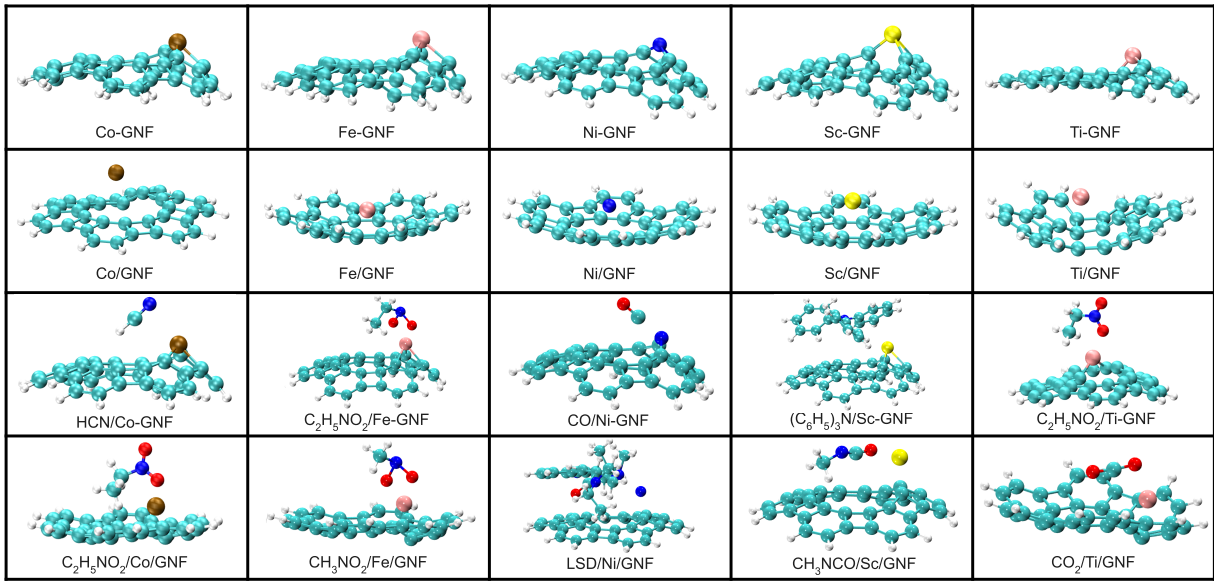


Figura 3.3: Geometrias otimizadas de nanoflocos de grafenileno funcionalizados com metais de transição. A primeira linha mostra os sistemas dopados substitucionalmente (*TM-GNF*) e a segunda os sistemas com metal adsorvido sobre o floco (*TM/GNF*), para Co, Fe, Ni, Sc e Ti. As linhas inferiores apresentam alguns complexos molécula–metal–nanofloco representativos das configurações de menor energia. Átomos de carbono estão mostrados em ciano, hidrogênios em branco e os demais elementos destacados por cores distintas. Retirado de [23]

Em ambos os esquemas, a presença do metal induz deformações fora do plano, mostrando que a funcionalização perturba de maneira não desprezível a rede originalmente conjugada do nanofloco. No caso da dopagem substitucional, essa distorção está associada principalmente à substituição de um átomo de carbono por um átomo metálico de maior raio covalente. Como consequência, as ligações C–TM tornam-se mais longas, a simetria

local do ambiente sp^2 é rompida e a estrutura se rearranja para alcançar uma configuração energeticamente mais estável. Já nos sistemas *TM/GNF*, a intensidade da deformação depende mais diretamente do sítio ocupado pelo metal e do seu ambiente de coordenação, refletindo o balanço entre a interação metal–floco e a relaxação estrutural local.

Após a funcionalização metálica, a adsorção das moléculas introduz novas relaxações geométricas, em geral mais localizadas do que aquelas provocadas pelo próprio metal, mas ainda relevantes na vizinhança do sítio ativo. Em muitos casos, observam-se mudanças em comprimentos de ligação e ângulos de coordenação ao redor do centro metálico, o que evidencia o caráter específico da interação com cada analito. O conjunto completo dessas geometrias pode ser visto na Figura 3.4, que amplia a visão estrutural para todas as combinações molécula–metal investigadas.

Um aspecto particularmente interessante é que, em alguns sistemas, a presença da molécula adsorvida não apenas modifica a coordenação local, mas desloca o próprio metal de sua posição inicial. Esse comportamento foi observado, por exemplo, nos complexos LSD/Ni/GNF, CH_3NCO/Sc/GNF e CH_3NO_2/Fe/GNF, nos quais a molécula adsorvida favorece a formação de um arranjo metal–molécula mais estável do que aquele inicialmente ancorado no floco. Esse resultado mostra que funcionalização e adsorção não são etapas rigidamente independentes: em certos casos, o adsorbato participa ativamente da definição da geometria final do sistema, reorganizando o sítio ativo e alterando o cenário eletrônico a partir do qual a resposta óptica será estabelecida.

3.3.2 Energias de adsorção e seletividade química

Uma vez estabelecida a estrutura dos sistemas funcionalizados, o próximo passo é avaliar quão intensamente cada molécula interage com o nanofloco. A Figura 3.5 sintetiza as energias de adsorção obtidas para os diferentes gases sobre o GNF puro e sobre os sistemas funcionalizados com metais de transição. O primeiro resultado geral é bastante claro: a funcionalização metálica aumenta significativamente o módulo das energias de adsorção para a maior parte das moléculas consideradas, indicando uma afinidade química substancialmente maior em comparação com o nanofloco não funcionalizado.

No floco sem funcionalização, as moléculas menores apresentam adsorção relativamente fraca. Para CO, CO_2, HCN, N_2O, CH_3NCO e CH_3NO_2, por exemplo, obtiveram-se respectivamente $E_{\mathrm{ads}} = -0.1559$, -0.1999, -0.1931, -0.1633, -0.3898 e -0.3926 eV. Esses valores caracterizam interações bem mais modestas do que aquelas observadas após a introdução dos metais de transição e mostram que, no contexto aqui estudado, o grafenileno sozinho não oferece centros suficientemente reativos para produzir uma resposta sensora robusta para a maioria dos analitos leves.

Com a funcionalização, esse cenário se altera de forma substancial. Entre os metais investigados, o titânio se destaca de maneira recorrente, sobretudo na configuração *Ti/GNF*,

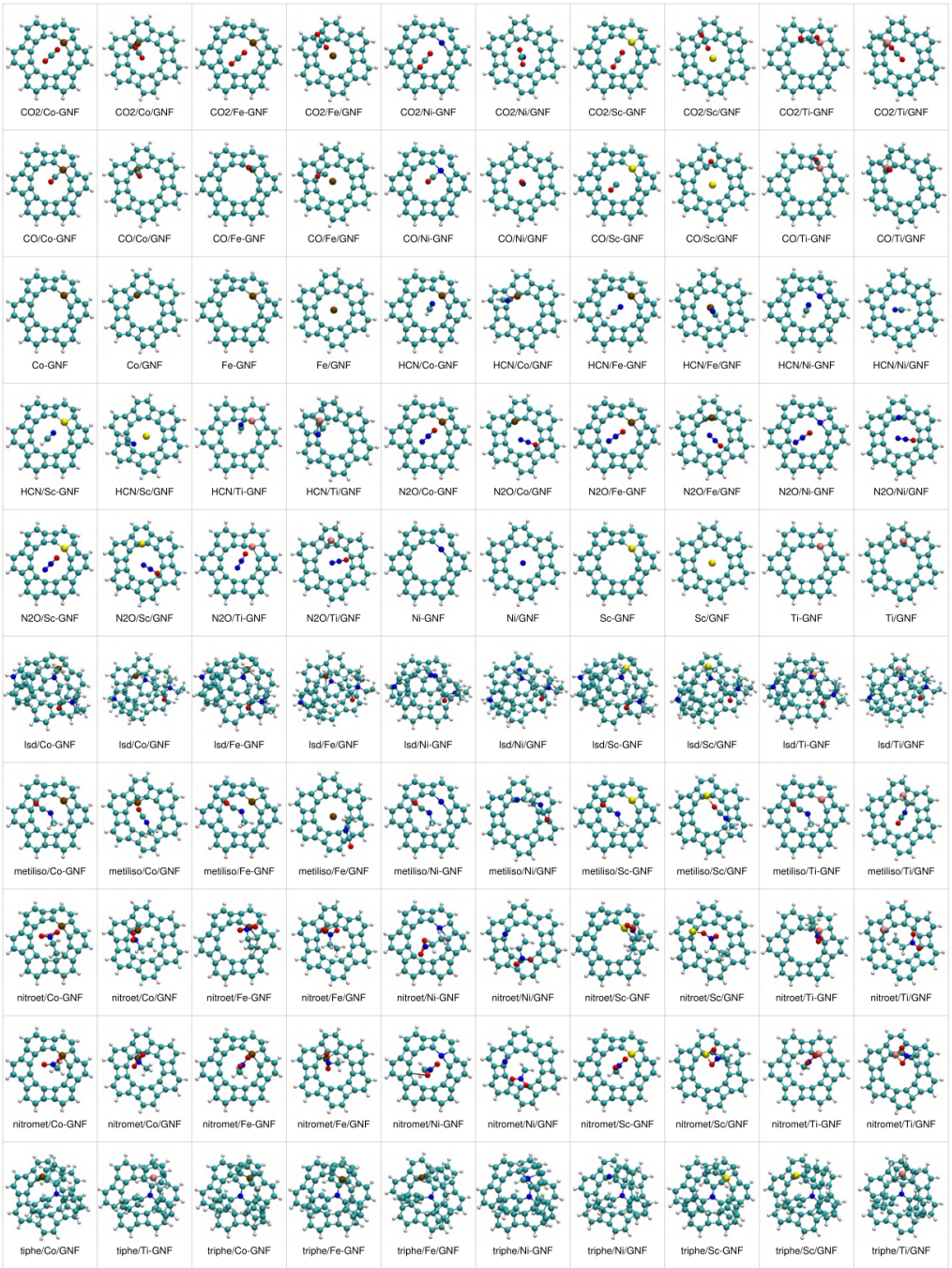


Figura 3.4: Conjunto completo das geometrias otimizadas para os complexos molécula–TM-GNF investigados neste trabalho. A figura ilustra a diversidade de orientações de adsorção, padrões de coordenação e rearranjos estruturais induzidos por diferentes moléculas e diferentes metais de transição.

exibindo algumas das maiores energias de adsorção de todo o conjunto. Para CO_2, por exemplo, encontram-se -2.4354 eV em *Ti-GNF* e -2.6035 eV em *Ti/GNF*; para CH_3NCO, os valores são -1.4801 eV e -3.1474 eV, respectivamente; e para HCN, -0.9638 eV e -1.5913 eV. Esses resultados mostram que o titânio não apenas intensifica a adsorção, mas também responde de forma distinta a diferentes moléculas, sugerindo uma seletividade química controlada pelo adsorbato.

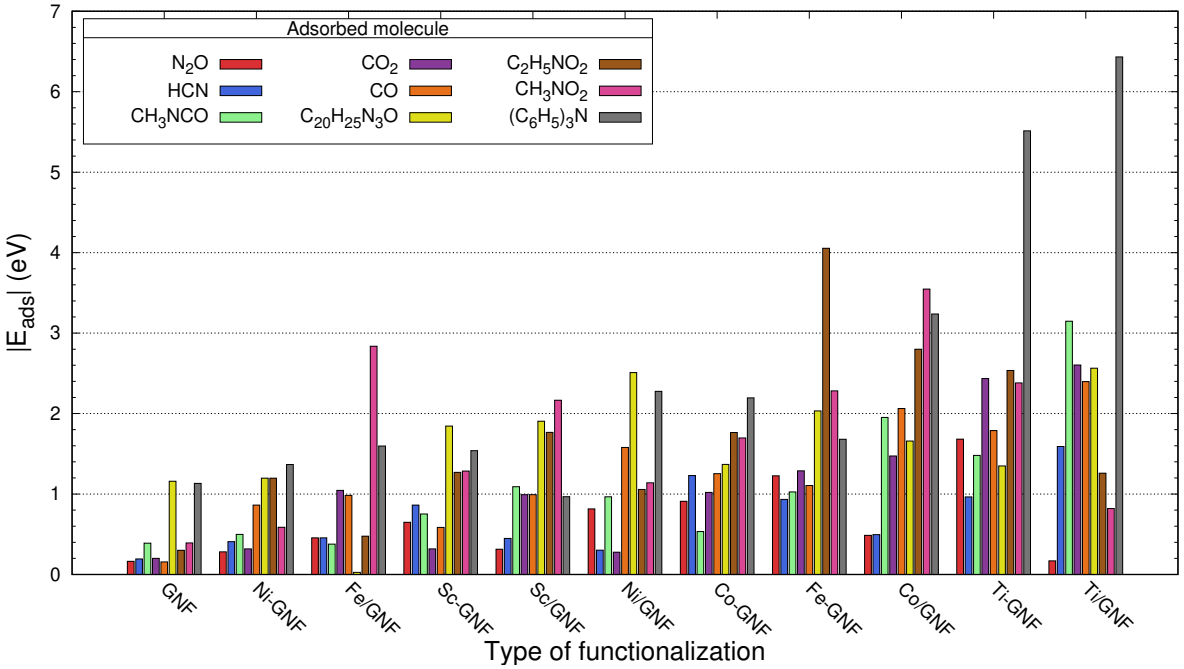


Figura 3.5: Valores absolutos da energia de adsorção, $|E_{\text{ads}}|$, para diferentes moléculas adsorvidas no GNF puro e funcionalizados com metais de transição. As barras estão agrupadas de acordo com o tipo de funcionalização, e cada valor corresponde à configuração de menor energia obtida para cada sistema. Retirado de [23]

Os sistemas baseados em cobalto e ferro também apresentam comportamentos relevantes, embora menos uniformemente intensos do que aqueles observados para titânio. No caso do nitrometano, por exemplo, a adsorção sobre *Co-GNF* é de -1.6968 eV, enquanto sobre *Co/GNF* atinge -3.5467 eV; para o sistema com ferro, o valor correspondente em *Fe/GNF* é -2.8361 eV. Esses resultados mostram que moléculas de nitrometano podem interagir de forma particularmente intensa com certos centros metálicos, o que é coerente com o papel de grupos ricos em oxigênio na modulação da coordenação local e da redistribuição eletrônica ao redor do metal.

A comparação entre os dois esquemas de funcionalização revela ainda um ponto importante: em vários casos, a adsorção de um átomo metálico sobre o floco leva a interações mais fortes do que a dopagem substitucional, embora essa tendência não seja universal. Os exemplos mais claros são CH_3NO_2/Co-GNF, com $E_{\text{ads}} = -1.6968$ eV, e CH_3NO_2/Co/GNF, com $E_{\text{ads}} = -3.5467$ eV, bem como CH_3NCO/Ti-GNF, com -1.4801 eV, e CH_3NCO/Ti/GNF, com -3.1474 eV. Em termos físicos, isso sugere que o metal adsorvido sobre o floco permanece mais livre para se reorganizar durante a aproximação da molécula, favorecendo uma coordenação mais eficiente e, consequentemente, uma interação mais forte com o adsorbato.

Além das moléculas pequenas, os analitos orgânicos maiores também reforçam a ideia de seletividade dependente do metal. No caso do LSD, os maiores valores aparecem em *Ti/GNF* e *Ni/GNF*, com -2.5633 eV e -2.5095 eV, respectivamente, enquanto para a

trifenilamina o caso mais extremo é $(C_6H_5)_3N$/Ti/GNF, com -6.4320 eV. Embora essas espécies não sejam o foco principal da motivação do capítulo, sua inclusão é útil porque mostra que o desempenho do sistema não depende apenas do tamanho da molécula, mas também do número de pontos de contato possíveis com o sítio metálico e da extensão da região de interação entre adsorbato e substrato.

Do ponto de vista de aplicação, os resultados sugerem uma distinção importante entre diferentes regimes de uso. Adsorções muito fortes, da ordem de vários eV, podem ser bastante vantajosas para captura química seletiva ou sensores dosimétricos, nos quais a irreversibilidade parcial da interação não é necessariamente uma limitação. Por outro lado, em sensores reutilizáveis, uma interação excessivamente intensa pode dificultar a dessorção e exigir etapas adicionais de regeneração térmica ou fotoinduzida da superfície ativa. Assim, o sistema mais promissor não é simplesmente aquele com maior $|E_{\mathrm{ads}}|$, mas aquele que melhor equilibra seletividade, intensidade do sinal e possibilidade de operação reversível, em função da aplicação desejada.

Essa tendência geral está em consonância com resultados recentes para outros materiais bidimensionais funcionalizados. Estudos com h-BN decorado com Fe e com grafeno dopado com Ti/N-Ti também reportaram aumento da adsorção após a funcionalização com metais de transição, associado, respectivamente, a forte hibridização eletrônica e a quimissorção estável de SO_2 [128, 146]. Em conjunto, essas comparações reforçam a interpretação de que a funcionalização metálica é um caminho eficaz para intensificar a interação molécula–superfície e, no presente caso, explicam por que os sistemas baseados em Ti aparecem como particularmente promissores.

3.3.3 Modificações eletrônicas e origem microscópica da resposta óptica

A intensificação da adsorção, por si só, já constitui um resultado importante. No entanto, o interesse central deste capítulo está em compreender como essa interação repercute sobre as propriedades eletrônicas e ópticas dos sistemas estudados. Os cálculos TD-DFTB mostram que a adsorção molecular pode produzir deslocamentos espectrais e redistribuições de intensidade suficientemente marcantes para alterar a assinatura óptica do nanofloco funcionalizado. A origem desse comportamento está na modificação dos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, região que tende a concentrar as transições de mais baixa energia e, portanto, a dominar a resposta óptica na janela visível. Para referência, a DOS do GNF puro, sem qualquer analito adsorvido, foi apresentada no capítulo anterior (Figura 2.2(a)). A comparação direta com essa referência ajuda a evidenciar, nas figuras a seguir, o quanto a funcionalização metálica e a adsorção molecular reorganizam os estados de fronteira do nanofloco.

As Figuras 3.6 e 3.7 ilustram esse mecanismo em dois sistemas particularmente re-

presentativos: *Co-GNF* antes e depois da adsorção de nitrometano, e *Fe/GNF* antes e depois da adsorção de HCN. Em ambos os casos, observa-se que a adsorção modifica simultaneamente o espectro de absorção, a densidade de estados total e projetada e a cor obtida a partir da conversão colorimétrica. Esse paralelismo entre estrutura eletrônica, espectro e resposta visual é um dos resultados mais importantes deste capítulo, pois mostra que a mudança óptica pode ser explicada pela reorganização eletrônica real induzida pela molécula adsorvida.

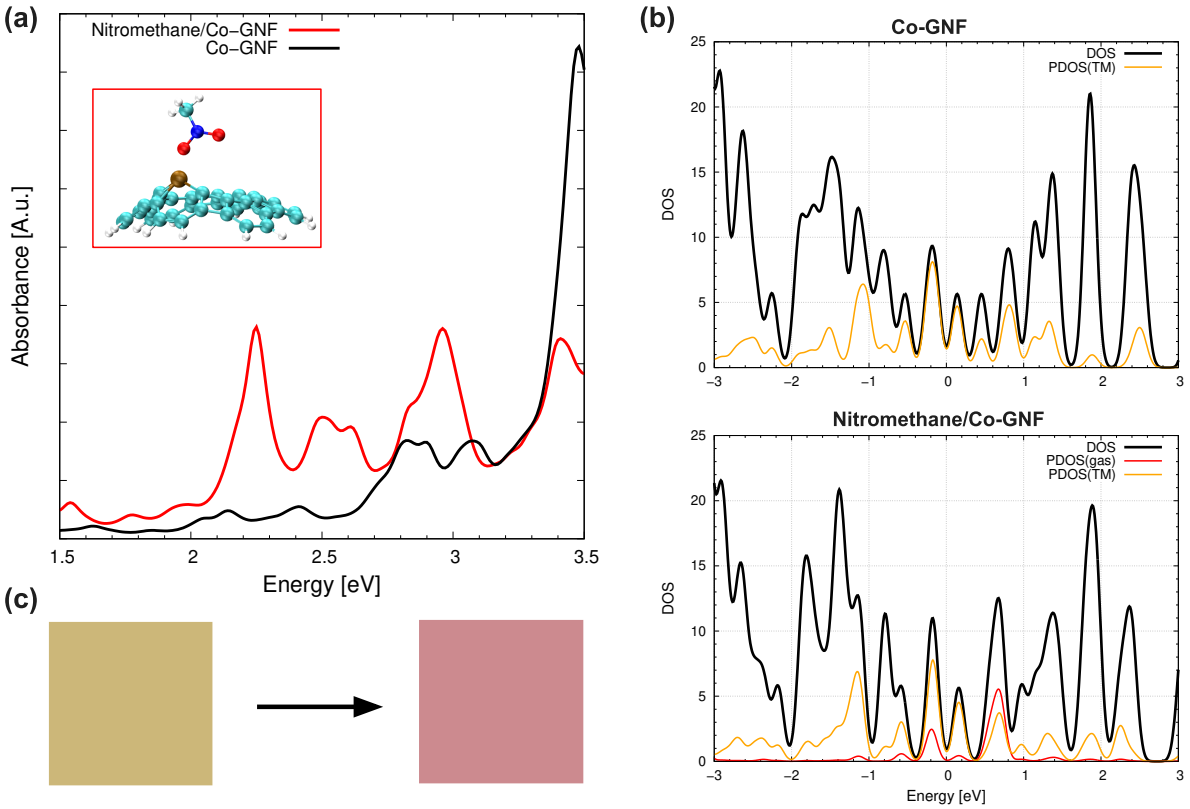


Figura 3.6: Modificações eletrônicas e ópticas induzidas pela adsorção molecular em nanoflocos de grafenileno funcionalizados. A figura mostra, para um caso representativo baseado em Co, (a) os espectros de absorção antes e depois da adsorção, (b) as correspondentes densidades de estados total e projetada, e (c) a variação de cor obtida a partir do protocolo colorimétrico descrito na metodologia. Retirado de [23]

No caso do *Co-GNF*, o sistema sem adsorbato apresenta uma tonalidade dourada, que se torna avermelhada após a adsorção de CH_3NO_2. Essa mudança é coerente com o deslocamento do espectro para energias mais baixas e com a redistribuição de intensidade observada nas bandas de absorção. Do ponto de vista microscópico, a DOS e a PDOS indicam que orbitais associados à molécula adsorvida passam a contribuir de forma mais significativa na região próxima ao nível de Fermi, justamente onde se concentram os estados mais relevantes para as transições de baixa energia. A interação desses níveis moleculares com os estados *d* do Co modifica a natureza dos orbitais de fronteira, reorganiza as excitações dominantes e altera tanto a posição quanto a intensidade dos picos no espectro.

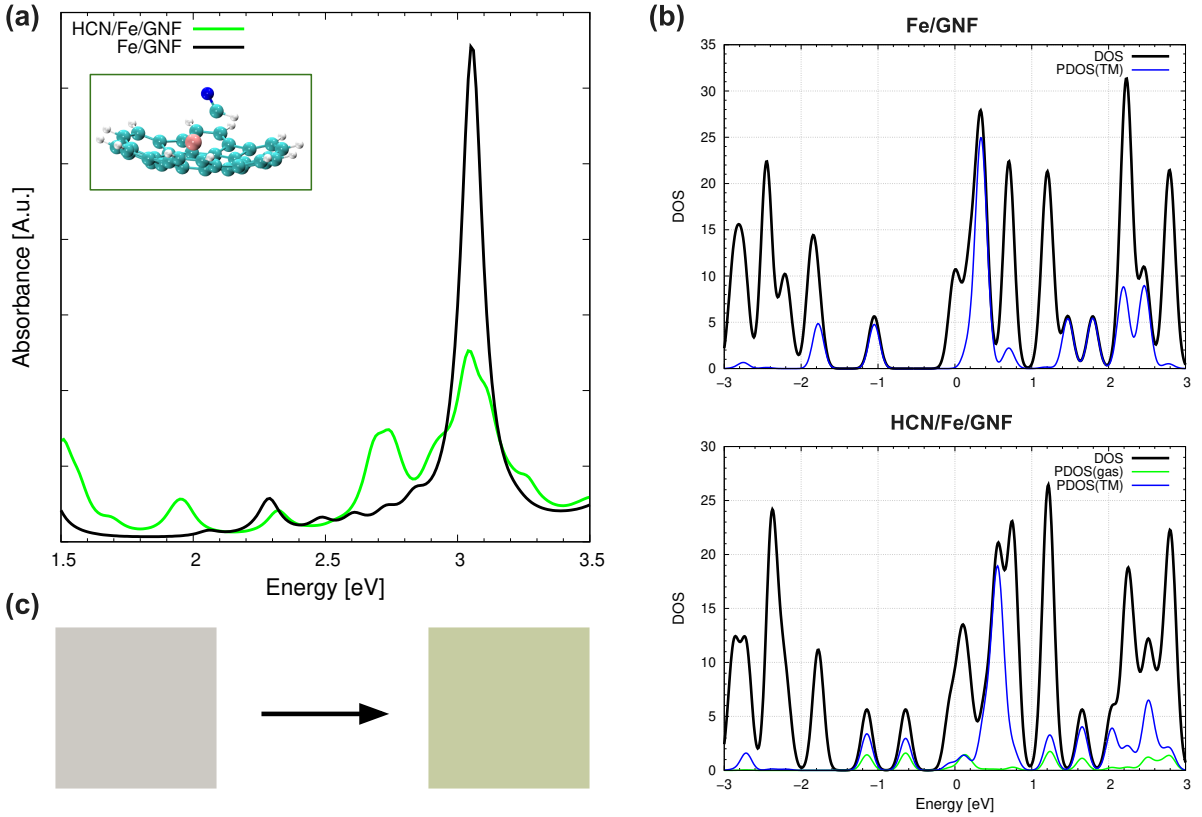


Figura 3.7: Exemplo adicional da resposta eletrônica e óptica induzida pela adsorção em sistemas funcionalizados com metais de transição. A figura reúne (a) espectros de absorção, (b) densidades de estados total e projetada e (c) a cor resultante para um caso representativo baseado em Fe, evidenciando como diferentes adsorbatos podem produzir assinaturas espectrais e cromáticas distintas. Retirado de [23]

Em outras palavras, a presença da molécula não apenas adiciona um novo componente eletrônico ao sistema, mas redefine o próprio conjunto de transições opticamente ativas que caracteriza o nanofloco funcionalizado.

Para o sistema com ferro, a adsorção de HCN leva também a um comportamento interessante. A cor calculada evolui de uma tonalidade bege para uma coloração mais esverdeada, em sintonia com as mudanças observadas no espectro de absorção. Mais uma vez, a origem microscópica pode ser vista na hibridização entre os orbitais moleculares do gás e os estados d do metal, que altera as energias, as simetrias e as intensidades das transições nos estados excitados. Esse resultado é importante porque mostra que a seletividade óptica não depende apenas da força da adsorção: ela depende, sobretudo, da maneira específica como cada molécula perturba a estrutura eletrônica local do complexo metal–floco.

A análise dos estados projetados reforça uma interpretação física mais geral para todo o conjunto estudado. Em sistemas desse tipo, as transições ópticas de baixa energia costumam envolver orbitais localizados nas vizinhanças do nível de Fermi. Assim, qualquer perturbação que introduza novos níveis eletrônicos nessa região, ou que modifique sua

hibridização com os estados do metal, tende a repercutir diretamente no formato do espectro. Não é necessário, portanto, que a molécula adsorvida provoque uma reconstrução eletrônica global do sistema, basta que ela perturbe de forma seletiva os orbitais de fronteira que participam das excitações dominantes. É justamente essa sensibilidade local que sustenta a proposta de sensoriamento óptico: quando uma determinada combinação entre metal e gás altera de forma clara a estrutura eletrônica próxima ao nível de Fermi, essa mudança se propaga para o espectro de absorção e pode, ao final, manifestar-se também como uma mudança de cor perceptível.

Embora os exemplos com Co e Fe sejam bastante ilustrativos, os casos envolvendo Ti são especialmente úteis para discutir seletividade em termos mais amplos. A Figura 3.8 reúne espectros no UV-vis de sistemas baseados em Ti e Fe antes e depois da adsorção de moléculas selecionadas, destacando como diferentes adsorbatos geram respostas espectrais qualitativamente distintas.

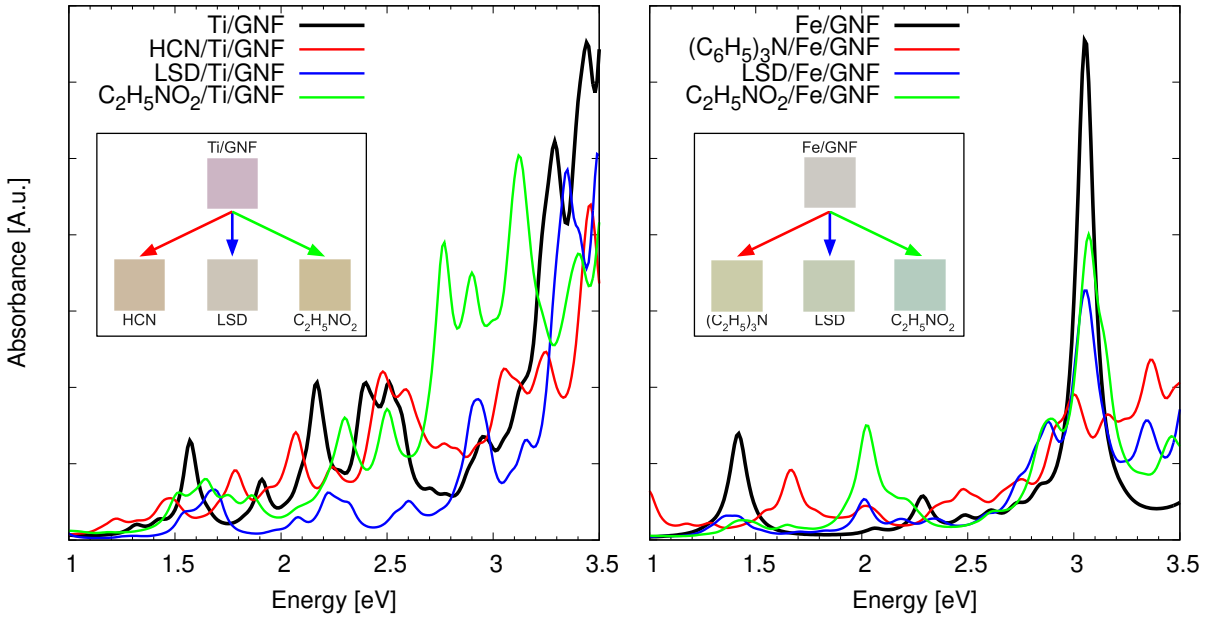


Figura 3.8: Espectros de absorção óptica de sistemas *Ti/GNF* e *Fe/GNF* antes e depois da adsorção de moléculas selecionadas. A curva preta representa o sistema funcionalizado sem adsorbato, enquanto as curvas coloridas correspondem às moléculas indicadas em cada painel. Os insertos resumem qualitativamente a resposta colorimétrica associada a cada caso. Adaptado de [23]

Essa diversidade de comportamentos ópticos reforça a ideia de que cada combinação metal–molécula gera uma espécie de impressão digital espectral própria, controlada pela interação química local e pela estrutura eletrônica do complexo. Em um cenário experimental, esse tipo de *fingerprint* óptico seria bastante valioso, pois permitiria diferenciar analitos não apenas pela intensidade da adsorção, mas pelo padrão espectral completo de resposta. Em conjunto, esses resultados sustentam a ideia de que os nanoflocos funcionalizados podem operar como sensores ópticos seletivos. A seletividade emerge não

apenas porque diferentes moléculas adsorvem com intensidades distintas, mas porque cada uma delas modifica de modo específico a estrutura eletrônica local e, consequentemente, o conjunto de excitações ópticas acessíveis. Nesse ponto a abordagem colorimétrica se torna relevante ao traduzir uma informação eletrônica complexa em um parâmetro visual mais intuitivo, potencialmente explorável em estratégias de leitura óptica direta.

3.3.4 Efeito de tamanho e limitações da proposta

Uma questão natural é saber se as mudanças ópticas observadas para o pequeno nanofloco $C_{36}H_{12}$ permanecem relevantes em estruturas maiores. Para investigar esse ponto, a análise foi estendida a um floco hexagonal maior, $C_{144}H_{24}$, denotado por GNF2, funcionalizado com Ti. O sistema escolhido como caso representativo foi a combinação com metil isocianato, em parte porque esse complexo apresenta polarização de spin nula, o que torna os cálculos de TD-DFTB mais acessíveis do ponto de vista computacional. Os resultados correspondentes são mostrados nas Figuras 3.9 e 3.10.

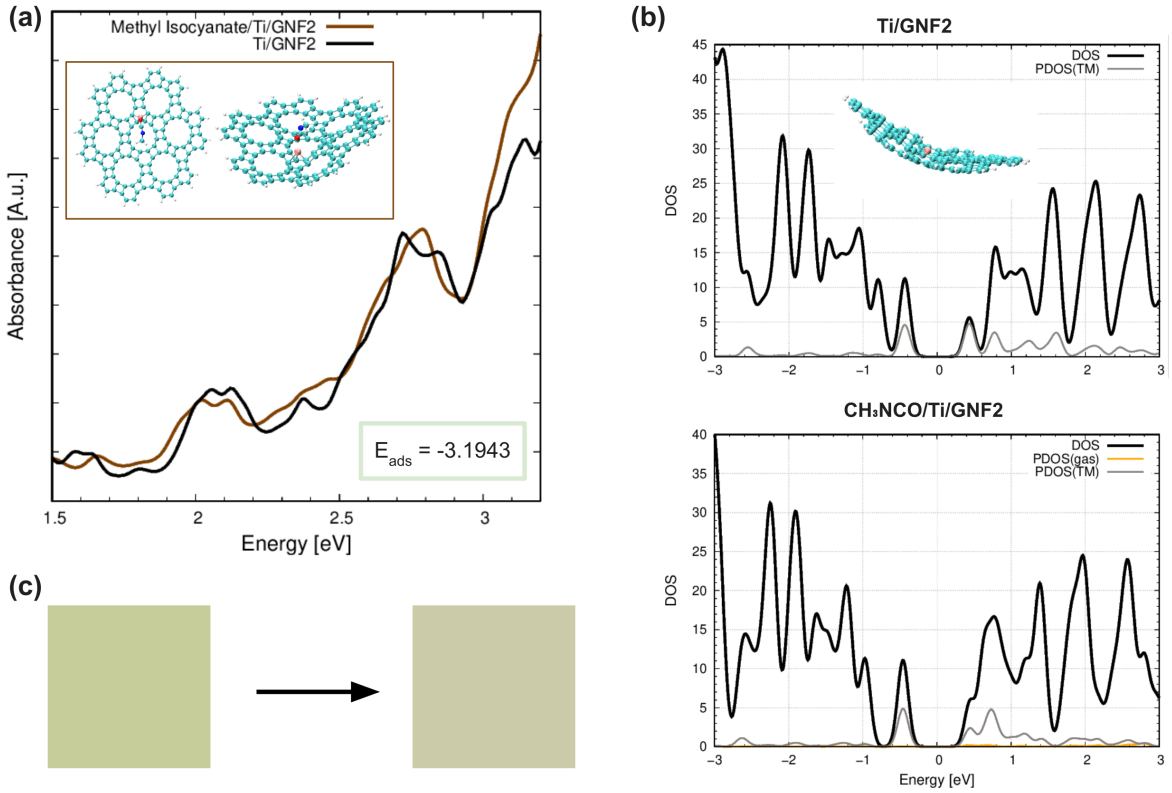


Figura 3.9: Resposta óptica e eletrônica do sistema *Ti/GNF2* antes e depois da adsorção de metil isocianato. O painel (a) mostra os espectros de absorção do sistema sem e com adsorbato, o painel (b) apresenta as densidades de estados total e projetada correspondentes, e o painel (c) resume a variação colorimétrica prevista a partir dos espectros calculados. Retirado de [23]

Os resultados mostram que, para um único sítio adsorvido (1 Ti + 1 molécula), a adsorção ainda modifica a DOS na vizinhança do nível de Fermi, deslocando estados

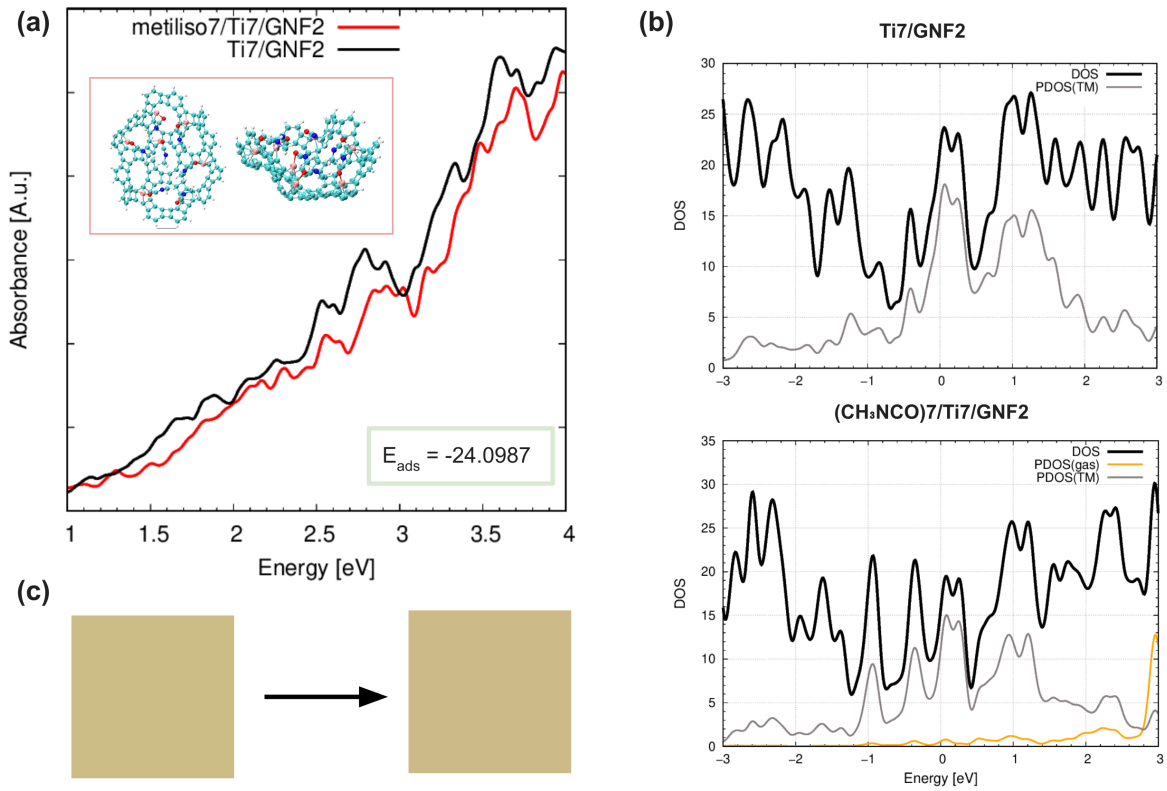


Figura 3.10: Efeito de múltiplos sítios adsorvidos na resposta do sistema baseado em GNF2. O painel (a) compara os espectros de absorção de Ti_7/GNF2 antes e depois da adsorção de sete moléculas de metil isocianato, o painel (b) mostra as densidades de estados total e projetada, e o painel (c) apresenta a resposta colorimétrica associada a esse caso. Retirado de [23]

moleculares para regiões energeticamente relevantes. No entanto, essas alterações já não se traduzem em mudanças tão expressivas no espectro de absorção quanto aquelas observadas para o floco menor. Mesmo com o acoplamento eletrônico local continuando presente, sua capacidade de reorganizar a resposta óptica global torna-se mais limitada em um sistema com densidade de estados mais densa.

Essa tendência fica ainda mais clara quando vários sítios adsorvidos são considerados simultaneamente. Mesmo no caso com 7 átomos de Ti e 7 moléculas adsorvidas, observam-se modificações substanciais na DOS, mas o espectro óptico preserva essencialmente o mesmo comportamento qualitativo, e a mudança de cor prevista continua pequena. Esse resultado sugere que a forte sensibilidade óptica observada nos nanoflocos menores está intimamente ligada à natureza discreta das excitações de baixa energia nesses sistemas finitos.

Do ponto de vista físico, a interpretação é bastante plausível. Em flocos pequenos, os estados excitados são mais espaçados em energia, de modo que a introdução de um estado molecular ou a modificação de um orbital de fronteira pode alterar fortemente uma transição específica. Em estruturas maiores, por outro lado, a densidade de estados cresce

e múltiplas excitações próximas em energia passam a contribuir para a resposta no visível, diluindo o efeito de perturbações locais. Assim, embora a adsorção continue presente e eletronicamente relevante, sua assinatura espectral torna-se menos destacada.

Esse resultado não invalida a proposta de sensor; ao contrário, ele ajuda a delimitar com mais clareza o regime em que ela tende a ser mais eficaz. Os dados sugerem que a estratégia de detecção óptica baseada em mudanças cromáticas é particularmente promissora para nanoflocos pequenos, ou para arranjos experimentais em que as excitações discretas do sistema finito sejam preservadas. Por outro lado, em filmes espessos ou agregados contendo unidades maiores e eletronicamente mais densas, a resposta colorimétrica pode se tornar menos pronunciada, indicando a necessidade de um controle cuidadoso do tamanho, da dispersão estrutural e da arquitetura do dispositivo.

3.4 Conclusões

Neste capítulo, investigamos o potencial de nanoflocos de grafenileno funcionalizados com metais de transição como plataformas para a detecção de gases e outras moléculas de interesse toxicológico e ambiental. A questão central que guiou esta análise foi se esses nanoflocos poderiam atuar como nanosensores seletivos. A partir dos resultados obtidos, vimos que a resposta é positiva: a funcionalização metálica transforma o grafenileno em uma plataforma mais reativa, sensível e seletiva.

Do ponto de vista estrutural, os resultados mostraram que tanto a dopagem substitucional quanto a adsorção de metais sobre o floco provocam mudanças locais importantes na geometria, muitas vezes acompanhadas de deformações fora do plano. Essas mudanças são relevantes porque, em sistemas pequenos como os estudados aqui, a geometria local influencia diretamente a estrutura eletrônica e, por consequência, as propriedades ópticas.

As energias de adsorção indicaram de forma consistente que a presença do metal fortalece bastante a interação entre o nanofloco e as moléculas adsorvidas. Entre os metais investigados, o Ti foi o que apresentou, de modo geral, as interações mais fortes, principalmente na configuração Ti/GNF, enquanto Co e Fe também se mostraram promissores em vários casos. Isso mostra que a seletividade do sistema não depende apenas da molécula adsorvida, mas também do metal escolhido e do tipo de funcionalização adotado.

Na parte eletrônica e óptica, os cálculos mostraram que a adsorção de gases pode alterar de forma importante os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi. Como essa região tem papel central nas transições ópticas de menor energia, mudanças locais na estrutura eletrônica acabam se refletindo no espectro de absorção e, em alguns casos, também na cor prevista para o sistema. A análise de DOS, PDOS e dos espectros de absorção mostrou que esse comportamento está ligado à hibridização entre os orbitais da molécula adsorvida, os estados d do metal e os orbitais de fronteira do nanofloco.

A etapa de conversão colorimétrica acrescentou uma dimensão inédita a essa análise.

Ao traduzir os espectros calculados em cores perceptíveis, foi possível mostrar que, em alguns sistemas, as mudanças eletrônicas induzidas pela adsorção também aparecem como variações cromáticas qualitativas, o que reforça a possibilidade de detecção óptica visual.

De modo geral, os resultados obtidos mostram que a funcionalização metálica é uma estratégia eficiente para tornar os nanoflocos de grafenileno mais sensíveis e seletivos. Com isso, este capítulo reforça o potencial desses sistemas como plataformas promissoras para sensores multimodais em escala nanométrica, com resposta tanto óptica quanto eletrônica.

CAPÍTULO 4

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANODISPOSITIVOS DE GRAFENILENO

4.1 Introdução

A contínua miniaturização dos componentes eletrônicos tem sido uma das forças motrizes da nanociência e da nanoeletrônica nas últimas décadas. À medida que os dispositivos convencionais se aproximam de limites geométricos e operacionais cada vez mais estreitos, cresce o interesse por arquiteturas em escala nanométrica capazes de explorar efeitos quânticos de transporte de forma controlada[147, 148]. Nesse cenário, materiais com organização atômica bem definida e propriedades eletrônicas ajustáveis tornaram-se plataformas privilegiadas para o desenvolvimento de novos elementos funcionais, como diodos, transistores e chaves moleculares.

Entre essas plataformas, os materiais bidimensionais ocupam posição de destaque por combinarem elevada flexibilidade estrutural, grande área superficial e propriedades eletrônicas fortemente dependentes da geometria, do tamanho e da composição química. Essa combinação de características amplia significativamente o espaço de projeto para a engenharia de dispositivos, permitindo explorar desde regimes de transporte coerente até diferentes mecanismos de modulação eletrônica em escalas reduzidas[149, 150].

Neste contexto, o grafenileno constitui uma plataforma promissora para aplicações em nanoeletrônica. Sua rede bidimensional, composta por poros periódicos e ligações sp^2, oferece um ambiente estrutural favorável à modulação das propriedades eletrônicas por meio de dopagem, defeitos e controle geométrico. Estudos anteriores indicam que o grafenileno apresenta estabilidade tanto na forma prístina quanto após dopagem com boro e nitrogênio, o que reforça seu potencial como plataforma para aplicações em nanoeletrônica[36, 38]. Essa estabilidade, associada à possibilidade de ajuste fino de sua resposta eletrônica, torna

o material especialmente atrativo para investigações voltadas ao design de dispositivos funcionais.

Neste capítulo, investigamos o transporte eletrônico em nanodispositivos baseados em grafenileno no formalismo NEGF implementado dentro do método DFTB. O objetivo central é avaliar em que medida a estrutura do material, sua dopagem e a geometria do dispositivo podem ser combinadas para produzir respostas de transporte controláveis. Em particular, estudamos dispositivos de dois terminais no regime prístino e dopado, com atenção à possível assimetria na condução e ao surgimento de comportamento retificador. Também analisamos configurações de três terminais, com o intuito de avaliar a modulação da corrente por um terceiro terminal atuando como gate eletrostático e de explorar o potencial de chaveamento em escalas nanométricas.

Além das curvas I–V, são examinados o perfil de potencial eletrostático, LDOS e espectros de transmissão, de modo a complementar a análise do transporte com uma descrição espacial da resposta eletrônica do sistema. Esses resultados permitem discutir como a dopagem, o número de poros e a presença de um terceiro terminal influenciam o fluxo de corrente e a distribuição de potencial no dispositivo. Assim, o capítulo busca responder, de forma mais ampla, em que medida o grafenileno pode ser empregado como base para a engenharia de dispositivos nanoeletrônicos com resposta funcional ajustável.

4.2 Metodologia

Como o formalismo de funções de Green fora do equilíbrio já foi apresentado no Capítulo 1, nesta seção descrevemos apenas os procedimentos computacionais adotados para os cálculos de transporte eletrônico com o DFTB+, com ênfase na construção geométrica do sistema, na definição dos contatos, na aplicação de *bias* e nas grandezas analisadas nos resultados. No contexto do transporte eletrônico, o problema é formulado como um sistema aberto, no qual uma região central finita é conectada a contatos semi-infinitos que atuam como reservatórios eletrônicos e impõem as condições de contorno do problema fora do equilíbrio.

Como identificação dos diferentes dispositivos investigados ao longo deste trabalho, foi adotada uma nomenclatura padronizada no formato

$$nT - Rm - Dxx, \tag{4.1}$$

em que nT representa o número de terminais do dispositivo ($2T$ para sistemas de dois terminais e $3T$ para sistemas de três terminais), Rm indica o número m de flocos HZZ1 presentes na região ativa e Dxx identifica a configuração de dopagem considerada. Os sistemas *pristine* são representados sem a última parte. As diferentes configurações de dopagem são apresentadas nas figuras correspondentes ao longo do texto.

A discussão é iniciada pelo caso de dois terminais, por ser a configuração mais simples para apresentar a construção da geometria, a imposição do *bias* e a análise das propriedades de transporte. A mesma estratégia é posteriormente generalizada para geometrias com mais de dois contatos, uma vez que o formalismo implementado no DFTB+ permite tratar dispositivos multiterminais dentro do mesmo arcabouço de NEGF e das condições de contorno eletrostáticas em espaço real.

4.2.1 Construção do sistema de transporte

A Figura 4.1 apresenta o dispositivo de dois terminais utilizado como base para todos os sistemas estudados neste capítulo. A região central, destacada em ciano e referida ao longo do texto como *dispositivo estendido* ou, de forma mais direta, como *região ativa* ou *dispositivo*, contém o floco de grafenileno de interesse conectado a porções dos eletrodos, enquanto os contatos *source* e *drain* semi-infinitos fixam os potenciais aplicados e definem a direção do fluxo de corrente. Em cada contato, duas *principal layers* (PLs) são explicitamente representadas, garantindo que o eletrodo seja corretamente reconstruído como um reservatório periódico semi-infinito, conforme detalhado adiante nesta seção.

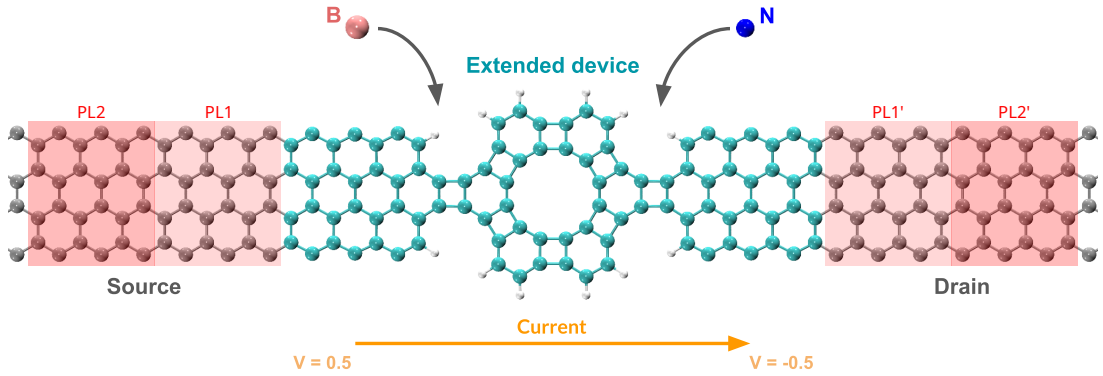


Figura 4.1: Esquema do dispositivo de transporte de dois terminais utilizado neste trabalho. A região central, em ciano, corresponde ao dispositivo estendido, contendo o floco de grafenileno central e as nanofitas de grafeno *zigzag* que atuam como fios de contato. As duas *principal layers* (PLs) de cada eletrodo estão destacadas nas extremidades da figura.

Os fios de contato foram modelados por meio de nanofitas de grafeno com borda *zigzag*, escolhidas por apresentarem caráter metálico e por serem estruturalmente compatíveis com a geometria porosa e bidimensional do grafenileno. Na região de conexão entre a nanofita e o floco central HZZ-1, os átomos foram passivados com hidrogênio, com o objetivo de melhorar a convergência do ciclo autoconsistente de cargas (SCC) e evitar a presença de *dangling bonds* nessa interface. Essa passivação não foi estendida à borda *zigzag* externa da nanofita, pois saturar esses átomos removeria justamente o caráter metálico responsável por tornar a nanofita adequada como eletrodo.

A forma específica de conectar a nanofita ao floco HZZ-1 central foi determinada

empiricamente: diferentes topologias de ligação entre a borda da nanofita e o floco foram testadas, e a configuração adotada neste trabalho foi selecionada por apresentar a menor deformação estrutural entre as opções avaliadas, preservando o caráter estrutural e eletrônico do grafenileno na região ativa. Conforme discutido no Capítulo 1, é a diferença de potencial (*bias*) aplicada entre os dois contatos que induz a corrente elétrica através do dispositivo.

Uma parte dos dispositivos estudados neste capítulo incorpora ainda dopagem substitucional com átomos de boro e nitrogênio na região ativa, com o objetivo de quebrar a simetria eletrônica da junção, em analogia à dopagem com alumínio (aceitador) e fósforo (doador), comumente empregada em tecnologia de silício atualmente. O boro atua aqui como aceitador e o nitrogênio como doador de elétrons.

Em cálculos de transporte no DFTB+, a geometria de entrada deve conter não apenas a região ativa de interesse, mas também a informação necessária para descrever explicitamente os contatos, já que o código reconstrói a periodicidade dos eletrodos e os acopla à região central. Por isso, o sistema é particionado em uma região de dispositivo e em uma ou mais regiões de contato, sendo cada contato representado por duas PLs, que devem ser translacionalmente equivalentes e interagir apenas com as PLs vizinhas imediatas.

Essa condição de acoplamento apenas entre camadas vizinhas é importante tanto do ponto de vista geométrico quanto numérico. Quando ela é satisfeita, o Hamiltoniano e a matriz de sobreposição podem ser organizados em forma bloco-tridiagonal, o que permite o uso de algoritmos recursivos mais eficientes para o cálculo das funções de Green do que a inversão direta da matriz completa do sistema. De forma esquemática, para um dispositivo dividido em N_{L} camadas, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{11} & \mathbf{H}_{12} & 0 & \cdots & 0 \\ \mathbf{H}_{21} & \mathbf{H}_{22} & \mathbf{H}_{23} & \ddots & \vdots \\ 0 & \mathbf{H}_{32} & \mathbf{H}_{33} & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{H}_{N_{\mathrm{L}}-1,N_{\mathrm{L}}} \\ 0 & \cdots & 0 & \mathbf{H}_{N_{\mathrm{L}},N_{\mathrm{L}}-1} & \mathbf{H}_{N_{\mathrm{L}}N_{\mathrm{L}}} \end{pmatrix},$$

enquanto a matriz de sobreposição $\mathbf{S}$ possui estrutura análoga. Nessa representação, cada bloco diagonal descreve uma camada, e os blocos fora da diagonal representam apenas o acoplamento entre camadas adjacentes.

Essa organização tem impacto direto no custo computacional. Em sistemas alongados, a estratégia por camadas reduz substancialmente o custo em relação à inversão direta da matriz completa, tornando viável o tratamento de dispositivos com um número elevado de átomos. Na prática, isso é essencial para a análise de nanodispositivos realistas, especialmente quando a região ativa inclui interfaces extensas ou múltiplas regiões funcionalizadas.

No presente trabalho, a estrutura inicial da junção foi previamente relaxada antes dos

cálculos de transporte, com o objetivo de reduzir tensões residuais e obter uma interface mais realista entre o grafenileno e os eletrodos. Após essa etapa, os contatos foram construídos adicionando-se duas PLs idênticas em cada extremidade do dispositivo estendido, de acordo com o procedimento recomendado na documentação do DFTB+ [42]. A região central, por sua vez, não contém apenas a parte quimicamente ativa da junção, mas também porções dos eletrodos já perturbadas pela presença do dispositivo. Isso é necessário para que a densidade de carga e o potencial eletrostático se conectem de forma suave às soluções de *bulk* dos contatos nas interfaces dispositivo–eletrodo. Em outras palavras, o dispositivo estendido deve ser suficientemente longo para que, nas proximidades dessas interfaces, a estrutura já recupere aproximadamente o comportamento eletrônico do eletrodo ideal. Para este sistema, adotou-se como eletrodo mínimo a menor largura de nanofita que forneceu resultados estáveis e convergidos nos testes preliminares de transporte.

Outro aspecto central da construção geométrica é a definição da direção de transporte. No formalismo de transporte do DFTB+, essa direção não é escolhida de forma arbitrária, mas é determinada pela própria geometria do contato, mais especificamente pelo vetor de translação que leva a primeira PL à segunda. É esse vetor que define a direção ao longo da qual o eletrodo é prolongado como um reservatório semi-infinito e, portanto, a direção em que o problema é tratado como aberto no formalismo NEGF. Na geometria adotada neste trabalho para o caso de dois eletrodos, o vetor que liga as duas PLs está orientado ao longo do eixo x, de modo que essa é a direção de transporte do sistema.

Essa definição também esclarece o significado de sistema aberto neste contexto. Dizer que a direção de transporte é aberta significa que o dispositivo não é repetido periodicamente como um cristal infinito ao longo desse eixo. Em vez disso, a região central é conectada a contatos semi-infinitos, cujo efeito eletrônico sobre o dispositivo é incorporado por meio das autoenergias. Assim, a propagação eletrônica ao longo da direção de transporte não é descrita por repetição periódica da célula, mas pela conexão entre o dispositivo finito e reservatórios eletrônicos externos.

Por fim, essa construção impõe algumas restrições geométricas adicionais. No DFTB+, todos os vetores de rede, incluindo a direção do contato deduzida das PLs, devem estar paralelos aos eixos cartesianos e, na prática, apenas células retangulares são aceitas em cálculos de transporte. Essa limitação está associada ao solucionador de Poisson em espaço real, que opera em uma caixa prismática alinhada com os eixos x, y e z, o que restringe sistemas periódicos a supercélulas ortorrômbicas.

4.2.2 Cálculo dos contatos e do dispositivo

Antes da etapa de transporte, cada contato deve ser calculado separadamente por meio da tarefa `ContactHamiltonian`. Nessa etapa, o DFTB+ seleciona, a partir da geometria global, apenas a região correspondente ao contato escolhido, reconstrói sua periodicidade

a partir das duas *principal layers* e executa um cálculo periódico convencional para esse eletrodo. Como resultado, são obtidos o Hamiltoniano de *bulk* do contato, as cargas autoconsistentes e o respectivo nível de Fermi. Essas informações são posteriormente reutilizadas no cálculo de transporte do dispositivo, e, como dito anteriormente, a região central passa a ser tratada como um sistema aberto acoplado a reservatórios semi-infinitos.

Além da definição das PLs nos contatos, o código também permite particionar explicitamente a região central em camadas por meio da palavra-chave `FirstLayerAtoms`. Diferentemente do caso dos contatos, essas camadas do dispositivo não precisam ser cópias periódicas umas das outras. Ainda assim, elas devem ser definidas de modo que átomos próximos no espaço pertençam a camadas adjacentes na ordenação estrutural, preservando a forma bloco-tridiagonal de $\mathbf{H}$ e $\mathbf{S}$ e, com isso, a eficiência dos algoritmos recursivos usados no cálculo das funções de Green.

4.2.3 Generalização para três terminais

A mesma lógica de construção descrita acima se generaliza diretamente para dispositivos com mais de dois contatos. A Figura 4.2 apresenta o dispositivo de três terminais considerado neste trabalho, no qual um terceiro contato, identificado como *gate*, é acoplado lateralmente à região ativa ao longo do eixo y, enquanto a direção principal de transporte permanece definida entre os contatos *source* e *drain*, ao longo do eixo x. Assim como no caso de dois terminais, cada contato – incluindo o *gate* – é representado por PLs, e deve ser calculado separadamente por meio da tarefa `ContactHamiltonian` descrita acima.

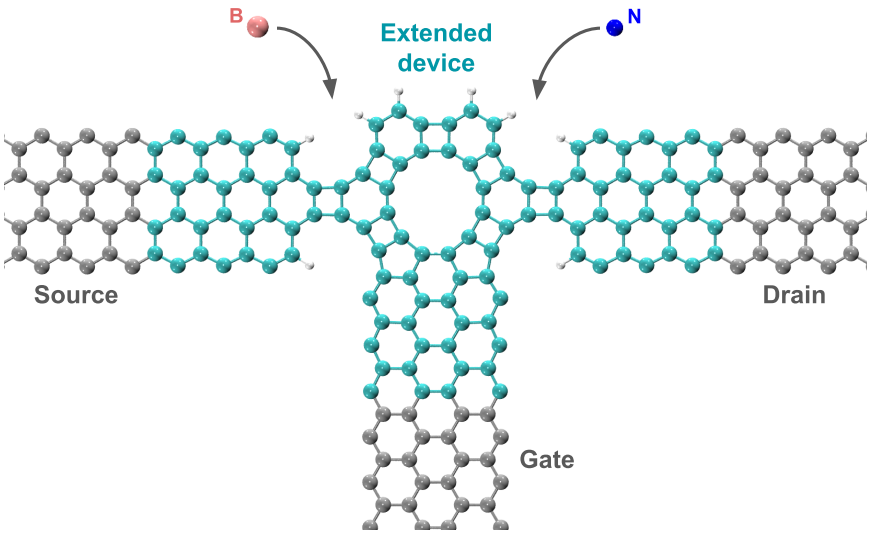


Figura 4.2: Esquema do dispositivo de três terminais considerado neste trabalho, com contatos *source*, *drain* e *gate*. O terceiro terminal é acoplado lateralmente ao sistema ao longo do eixo y, enquanto a direção principal de transporte permanece definida entre *source* e *drain*.

Do ponto de vista formal, a generalização para três terminais é obtida pela inclusão de

uma autoenergia adicional, associada ao novo contato, na função de Green retardada da região ativa (Seção 1.7.2), de modo que a soma sobre contatos na Equação (1.125) passa a incluir também o termo do *gate*. As correntes terminais podem então ser avaliadas a partir das transmissões entre cada par de contatos. Para os dispositivos de interesse, a corrente I_{DS} entre *source* e *drain* continua sendo a grandeza principal associada às curvas I–V. Além dela, também é relevante monitorar a corrente de fuga para o *gate*, que fornece uma medida direta do acoplamento elétrico entre o terminal lateral e a região ativa.

A formulação multiterminal fornece a base metodológica necessária para investigar, nos resultados apresentados adiante, a possibilidade de operação em regime do tipo FET (*Field Effect Transistor*) em escala nanoscópica.

4.2.4 Aplicação do bias e curvas I-V

Uma vez definida a geometria do dispositivo e calculados separadamente os contatos, a próxima etapa consiste em introduzir a diferença de potencial entre os terminais. No código DFTB+, esse *bias* é imposto por meio do parâmetro `Potential` associado a cada contato no bloco de transporte. Neste trabalho, foi adotada uma divisão simétrica do *bias* total V entre os terminais, de modo que, por exemplo, $V = 1$ V corresponde a $+0.5$ V em um contato e -0.55 V no outro.

Do ponto de vista físico, essa diferença de potencial não entra apenas como um deslocamento energético externo, mas como condição de contorno do problema eletrostático resolvido de forma autoconsistente no sistema aberto. Em uma *molecular junction*, as faces da caixa de Poisson associadas aos eletrodos recebem os potenciais impostos pelos contatos, de modo que a solução do potencial eletrostático no dispositivo fique compatível com os reservatórios semi-infinitos. Além disso, o código constrói o potencial de *bulk* de cada contato e o utiliza para garantir uma conexão suave entre eletrodo e região central, evitando descontinuidades artificiais na interface.

Essa etapa é numericamente sensível, pois descontinuidades espúrias no potencial nas interfaces podem gerar reflexões artificiais e contaminar a transmissão e a corrente. Por isso, em todos os cálculos com *bias*, o perfil de potencial foi inspecionado juntamente com a convergência do ciclo SCC, de modo a verificar se a queda de potencial ocorria de maneira fisicamente consistente na região central da junção.

Após a convergência do problema aberto, a resposta de transporte é caracterizada pela transmissão eletrônica dada pela fórmula de Caroli (Equação (1.136)), e pela corrente, obtida pela expressão de Landauer (Equação (1.140)). Nessas expressões, a transmissão depende da estrutura eletrônica do dispositivo sob *bias*, enquanto a diferença entre as distribuições de Fermi dos contatos determina a janela energética efetivamente responsável pelo fluxo de corrente. No caso multiterminal descrito na Seção 4.2.3, essa mesma expressão se generaliza para as transmissões entre cada par de contatos.

A variação da diferença de potencial foi realizada por meio de cálculos NEGF independentes para diferentes valores de bias. Embora tenham sido testados valores mais amplos (≈ -2 a 2 V), a análise final foi concentrada no intervalo em que a convergência do ciclo SCC se mostrou mais robusta para o tamanho do sistema considerado (≈ -1 a 1 V).

4.2.5 Dopagem substitucional com B e N

A dopagem substitucional foi empregada com o objetivo de introduzir uma assimetria eletrônica do tipo doadora–aceitadora ao longo da junção. Em termos físicos, a substituição seletiva de átomos de carbono por boro e nitrogênio promove uma redistribuição da densidade eletrônica na região ativa, alterando o potencial eletrostático local e o alinhamento espectral, entendido como a posição relativa dos níveis eletrônicos do dispositivo em relação aos potenciais químicos dos eletrodos sob a aplicação de um *bias*. Essas modificações influenciam diretamente os canais de transmissão disponíveis e, consequentemente, a condução eletrônica.

Nos dispositivos propostos nesta tese, as dopagens com B e N foram posicionadas em lados opostos da região ativa. Essa configuração foi inspirada na física das junções p–n empregadas em dispositivos semicondutores convencionais, como diodos. Em uma junção p–n, um semicondutor dopado com átomos aceitadores (material tipo-p) é colocado em contato com um semicondutor dopado com átomos doadores (material tipo-n). Como consequência da diferença entre os potenciais químicos dos dois materiais, elétrons difundem-se da região tipo-n para a região tipo-p, enquanto buracos difundem-se em sentido oposto. Esse processo dá origem a uma região empobrecida em portadores livres, conhecida como *zona de depleção*, na qual permanece uma distribuição espacial de cargas fixas responsável pelo surgimento de um campo elétrico interno [151]. Esse campo cria uma barreira de potencial que favorece a condução em um sentido e a dificulta no sentido oposto, constituindo o mecanismo físico responsável pelo comportamento retificador observado em diodos. A Figura 4.3 ilustra, como referência didática, a curva I–V característica de um diodo retificador convencional.

Embora os dispositivos investigados nesta tese possuam dimensões nanométricas e não constituam junções p–n macroscópicas no sentido convencional, a disposição das dopagens em lados opostos da região ativa busca reproduzir uma redistribuição de carga e um potencial interno análogos aos observados em uma região de depleção. Em nanoestruturas finitas, os orbitais de fronteira HOMO e LUMO desempenham papéis análogos, respectivamente, ao topo da banda de valência e ao fundo da banda de condução de semicondutores cristalinos. Assim, espera-se que a redistribuição de carga induzida pelos átomos de boro (aceitadores) e nitrogênio (doadores) modifique o potencial interno da região ativa e o alinhamento dos níveis eletrônicos sob *bias*, favorecendo respostas assimétricas nas curvas de corrente em função da tensão. A Figura 4.4 apresenta um esquema ilustrativo dessa

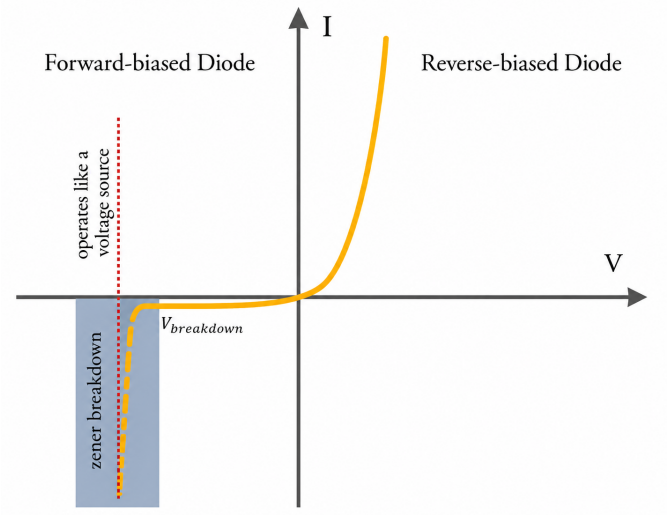


Figura 4.3: Curva I–V característica de um diodo Zener utilizada como referência didática para comparação qualitativa com as curvas de corrente obtidas para os dispositivos de grafenileno dopados. A região de *breakdown* foi incluída apenas para completar a curva característica do dispositivo. Adaptado de [152]

analogia entre a física das junções p–n e os nanodispositivos de grafenileno dopados com B e N empregados neste trabalho.

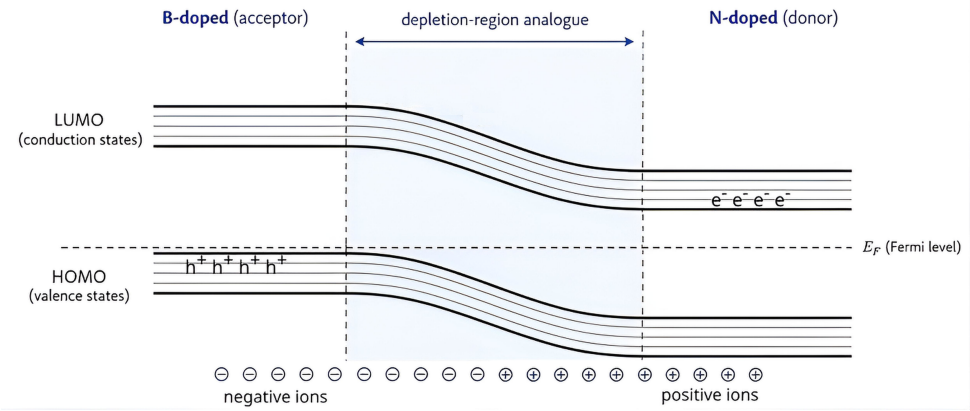


Figura 4.4: Esquema ilustrativo da analogia entre um nanodispositivo de grafenileno dopado com boro e nitrogênio e uma junção p–n. As dopagens induzem uma redistribuição de carga que gera uma região análoga à zona de depleção e um campo elétrico interno, promovendo a curvatura dos estados de fronteira (HOMO e LUMO) e modificando o alinhamento eletrônico ao longo do dispositivo. Adaptado de [151].

Assim como o gate de um transistor de efeito de campo (FET) convencional modula a corrente entre *source* e *drain* por meio de um potencial eletrostático lateral, o terceiro terminal incorporado aos dispositivos de três terminais desta tese (Seção 4.2.3) desempenha um papel análogo. A Figura 4.5 ilustra, de forma esquemática, a família de curvas I_{DS}–V_{DS} características de um transistor de efeito de campo clássico para diferentes tensões de *gate*, referência que será retomada na discussão dos dispositivos de três terminais.

Nos cálculos realizados nesta etapa, os efeitos geométricos induzidos pela dopagem não

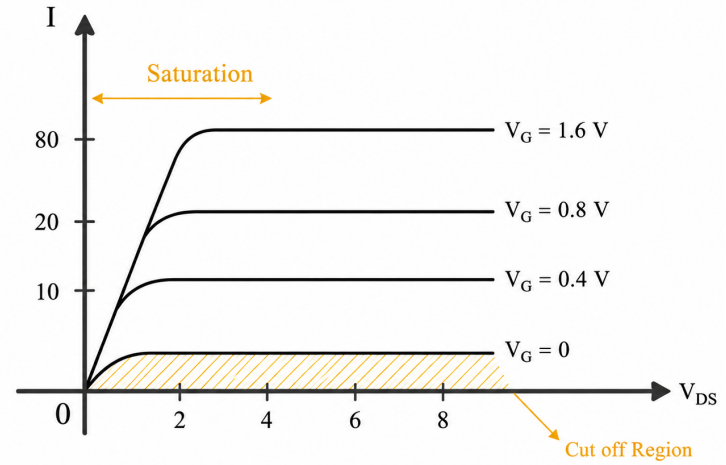


Figura 4.5: Família de curvas I_{DS}–V_{DS} características de um transistor de efeito de campo (FET) clássico para diferentes tensões de *gate* V_G, utilizada como referência didática para comparação qualitativa com o comportamento observado nos dispositivos de três terminais de grafenileno. A região de saturação e a região de corte são indicadas apenas para fins ilustrativos, não sendo objeto de discussão neste trabalho. Adaptado de [153].

foram incluídos de forma sistemática, de modo a isolar o papel puramente eletrônico do tipo, da quantidade e da posição dos dopantes. Como verificação, realizou-se um teste de relaxação estrutural para uma configuração representativa. As diferenças observadas nas curvas I–V da Figura 4.6 no intervalo de *bias* analisado foram pequenas, e o comportamento retificador de interesse foi preservado em ambos os casos. Além disso, a deformação estrutural induzida pela dopagem mostrou-se limitada, o que justifica a utilização das demais estruturas sem uma nova reorganização atômica.

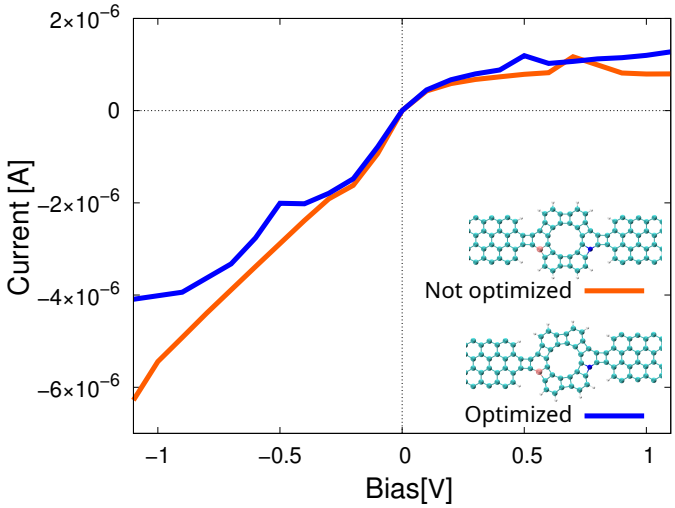


Figura 4.6: Comparação entre curvas I–V obtidas para o dispositivo 2T-R1-D06 antes e após a relaxação estrutural. As pequenas diferenças observadas indicam que, no intervalo de bias considerado, a resposta de transporte é dominada principalmente pelo efeito eletrônico da dopagem.

4.2.6 Perfil de potencial eletrostático

Uma vez aplicado o *bias* e obtida a solução autoconsistente do problema aberto, analisamos o perfil do potencial eletrostático na região do dispositivo. Esse perfil é particularmente útil porque mostra como o sistema responde eletrostaticamente à polarização aplicada, revelando onde a queda de potencial se concentra ao longo da junção. No cálculo NEGF-DFTB, essa informação é obtida pela solução explícita da equação de Poisson em espaço real, já que, fora do equilíbrio, o potencial efetivo passa a depender das condições de contorno impostas pelos contatos e pela diferença de potencial aplicada [105, 106].

O problema eletrostático é resolvido em uma caixa tridimensional regular associada ao dispositivo, usando um solucionador multigrid em diferenças finitas. A malha é definida a partir de um espaçamento mínimo ajustado pelo usuário, e o código reajusta internamente o número de pontos em cada direção para satisfazer os requisitos numéricos do solucionador. As densidades de carga que entram no lado direito da equação são construídas a partir das cargas de Mulliken projetadas em densidades atômicas esféricas, o que produz funções suaves e adequadas à discretização em grade real.

Como saída, o código pode gravar o potencial eletrostático, a densidade de carga e os vetores da malha espacial. Esses dados permitem reconstruir o campo escalar em softwares externos após conversão para formatos volumétricos, como `cube` ou `vtk`. De forma resumida, o utilitário de conversão lê o arquivo do potencial em malha regular e os arquivos que definem as coordenadas x, y e z, reorganiza esses valores em um volume tridimensional, converte as unidades da grade para o formato volumétrico desejado e escreve um arquivo escalar que pode ser visualizado por programas de pós-processamento, no nosso caso o `Paraview` [154]. O resultado para o dispositivo 2T-R1 pode ser visto na Figura 4.7.

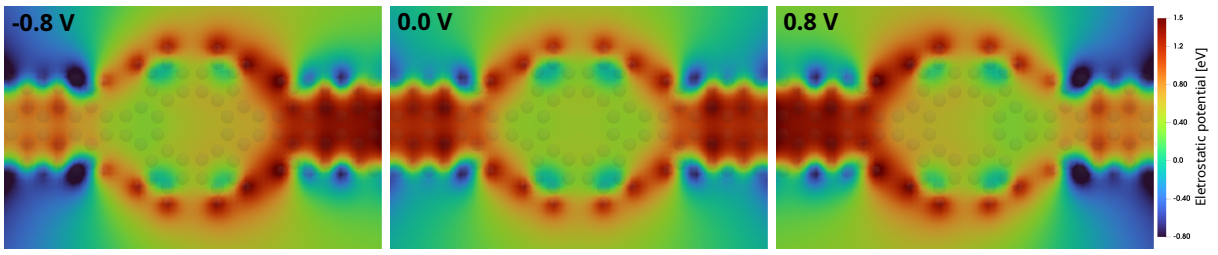


Figura 4.7: Perfil do potencial eletrostático no dispositivo 2T-R1 para diferentes valores de *bias* aplicado. Os mapas ilustram a redistribuição espacial do potencial autoconsistente obtido da solução da equação de Poisson no caso de equilíbrio e sob polarização finita.

A análise desse perfil é útil porque permite acompanhar como o *bias* redistribui o potencial ao longo da junção e em que região ocorre a queda mais acentuada de potencial. Em particular, essa representação será especialmente útil mais adiante para identificar as assimetrias espaciais introduzidas pelas dopagens com B e N: em dispositivos com regiões dopadas, a inspeção do perfil de potencial ajuda a identificar barreiras internas e regiões

de acúmulo de carga que podem limitar a condução. Além do interesse físico, o mapa de potencial é um critério importante de consistência numérica: variações suaves entre dispositivo e contatos indicam uma boa conexão eletrostática, enquanto descontinuidades artificiais podem sinalizar problemas na construção geométrica ou na convergência do ciclo SCC.

4.2.7 Correntes locais

Uma informação complementar relevante em cálculos de transporte é fornecida pelas chamadas correntes locais, que permitem visualizar como o fluxo eletrônico se distribui pelas ligações químicas da junção. No NEGF, essa quantidade é obtida a partir da matriz densidade fora do equilíbrio e, no DFTB, é avaliada autoconsistentemente na região central acoplada aos contatos semi-infinitos. Em termos físicos, isso fornece uma decomposição espacial da corrente total, indicando os caminhos preferenciais pelos quais a corrente eletrônica efetivamente se propaga no dispositivo.

Em uma base ortogonal, a corrente de ligação entre dois sítios i e j pode ser expressa como [101]

$$J_{ij} = \frac{2e}{\hbar}\mathrm{Im}\left(H_{ij}\rho_{ji}\right), \tag{4.2}$$

onde H_{ij} representa os elementos da matriz Hamiltoniana e ρ_{ji} os elementos da matriz densidade fora do equilíbrio. Essa expressão mostra que a corrente local é determinada simultaneamente pelos acoplamentos eletrônicos entre os sítios e pela ocupação coerente dos estados eletrônicos.

No entanto, como o DFTB emprega, em geral, uma base não ortogonal, a Equação (4.2) não pode ser aplicada diretamente. Uma forma padrão de contornar esse problema é ortogonalizar a base por meio da transformação simétrica de Löwdin, na qual o Hamiltoniano e a matriz densidade são reescritos em uma base ortogonalizada

$$\tilde{H} = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{H}\,\mathbf{S}^{-1/2} \qquad \text{e} \qquad \tilde{\rho} = \mathbf{S}^{1/2}\boldsymbol{\rho}\,\mathbf{S}^{1/2}, \tag{4.3}$$

de modo que a Equação (4.2) passa a valer diretamente para $\tilde{H}_{ij}$ e $\tilde{\rho}_{ji}$. Embora formalmente correta, essa abordagem tem a desvantagem de delocalizar a informação de corrente entre pares de átomos que originalmente não estavam diretamente conectados, tornando a interpretação espacial dos mapas de corrente menos direta. Por essa razão, o DFTB+ utiliza, em vez disso, uma expressão conservativa baseada diretamente nas matrizes Hamiltoniana e de sobreposição (*overlap*) originais, evitando o procedimento global de ortogonalização de Löwdin. Essa formulação garante que a soma das correntes locais através de qualquer seção transversal do dispositivo reproduza exatamente a corrente total obtida pela formulação de Landauer–Büttiker [155].

É importante ressaltar que correntes locais não constituem, em geral, um campo vetorial

contínuo no espaço real. Em bases locais, as correntes são quantidades definidas sobre o grafo de conexões entre orbitais ou átomos, podendo existir contribuições de vizinhos mais distantes que geram componentes locais aparentemente opostas à direção macroscópica da corrente. Ainda assim, a conservação global da corrente é rigorosamente preservada. Dessa forma, mapas de correntes locais devem ser interpretados principalmente como ferramentas qualitativas para identificação de caminhos preferenciais de condução e efeitos de interferência quântica no dispositivo.

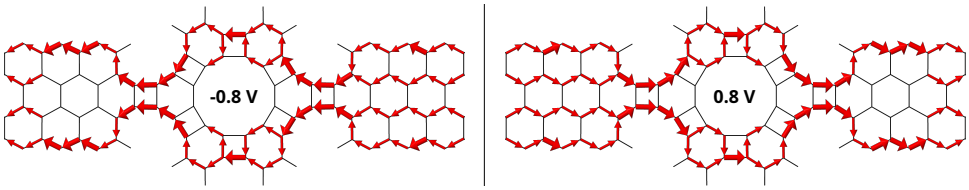


Figura 4.8: Correntes locais no dispositivo 2T-R1, para polarizações de -0.8 e $+0.8$ V. As setas indicam a distribuição espacial e o sentido preferencial do fluxo eletrônico ao longo das ligações químicas da junção.

No DFTB+, os resultados são armazenados em arquivos específicos contendo as correntes resolvidas nas ligações da estrutura, que podem posteriormente ser convertidos em representações gráficas com setas indicando intensidade e direção do fluxo eletrônico. Essas representações são particularmente úteis para identificar gargalos de condução, ligações pouco participativas, caminhos dominantes de transporte e redistribuições espaciais induzidas por defeitos, poros, vacâncias ou assimetrias estruturais. Além disso, mapas de correntes locais podem revelar efeitos de interferência quântica, incluindo a formação de correntes circulares locais (*current vortices*), frequentemente observadas em nanoestruturas de carbono e dispositivos multiterminais [156, 157].

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Sistemas de dois terminais

Comparação de diferentes tamanhos de dispositivos

O planejamento de um nanodispositivo envolve avaliar como as dimensões da região ativa e suas características estruturais influenciam as propriedades de transporte eletrônico. Essa análise permite identificar geometrias mais promissoras e estabelecer um sistema de referência para as etapas subsequentes do estudo.

Inicialmente, investigamos o efeito do comprimento da região central variando o número de nanoflocos HZZ-1 acoplados ao longo da direção x. Para isso, foram calculadas curvas I–V para dispositivos com comprimentos de 30.67, 42.51, 54.35 e 66.19 Å, correspondentes a sistemas 2T-P1, 2T-P2, 2T-P3 e 2T-P4, respectivamente. As curvas obtidas

são apresentadas na Figura 4.9a), enquanto as funções de transmissão correspondentes são mostradas na Figura 4.9b).

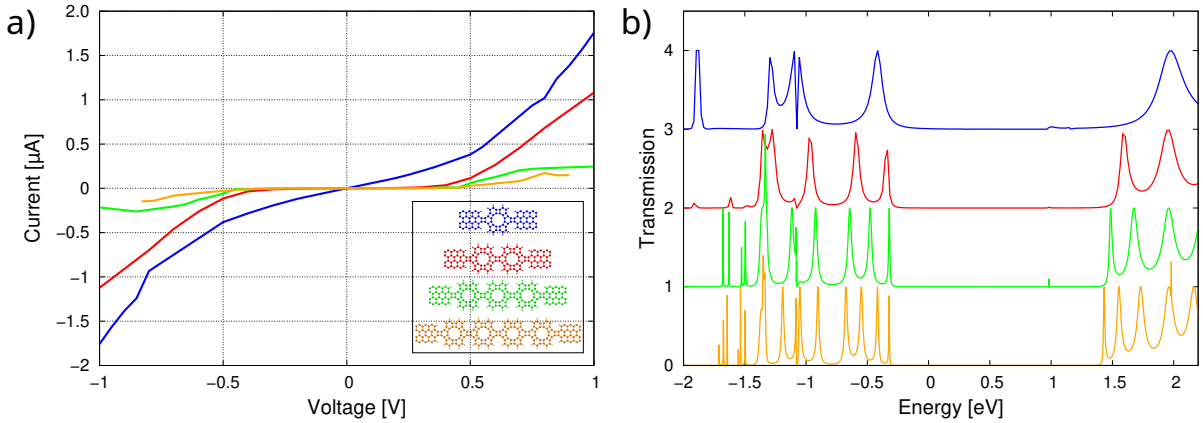


Figura 4.9: (a) Curvas I–V para dispositivos de dois terminais 2T-P1, 2T-P2, 2T-P3 e 2T-P4. No inserto são mostradas, de forma esquemática, as geometrias correspondentes empregadas nos cálculos. (b) Funções de transmissão centradas no nível de Fermi dos mesmos dispositivos sob bias igual a 0.0 V. As curvas foram deslocadas verticalmente em uma unidade para melhor visualização.

As curvas da Figura 4.9(a) mostram que o aumento do comprimento da região ativa reduz sistematicamente a corrente em praticamente todo o intervalo de *bias* analisado, indicando uma eficiência de transporte eletrônico progressivamente menor. Apesar dessa redução, as correntes permanecem na faixa de microampères para todos os dispositivos considerados, evidenciando que o sistema continua eletricamente ativo no regime de transporte coerente.

A origem desse comportamento pode ser compreendida a partir das funções de transmissão apresentadas na Figura 4.9(b). Com o aumento do número de flocos, o espectro de transmissão torna-se mais complexo, apresentando maior densidade de picos: em termos simples, há mais estados eletrônicos disponíveis em uma mesma faixa de energia próxima ao nível de Fermi.

Dois aspectos merecem destaque. O primeiro é a redução progressiva do gap de transmissão em torno do nível de Fermi à medida que o dispositivo se torna mais longo. Esse comportamento é consistente com os resultados obtidos para os nanoflocos isolados discutidos no Capítulo 2, nos quais o aumento do tamanho dos flocos também levou à diminuição do gap eletrônico. O segundo aspecto é o desdobramento dos picos de transmissão: energias que apresentam uma única ressonância no dispositivo contendo apenas um floco passam a exibir múltiplas ressonâncias muito próximas em energia quando dois, três ou quatro flocos são acoplados, já que os estados equivalentes de cada floco passam a se acoplar entre si.

Apesar desse aumento no número de ressonâncias, a corrente não cresce, pelo contrário, ela diminui. Essa aparente contradição se resolve ao lembrarmos que, pela fórmula de Caroli

(Equação (1.136)), a magnitude da transmissão em cada energia depende não apenas da existência de um estado ali, mas de quão bem esse estado se acopla simultaneamente aos dois eletrodos, por meio das matrizes $\mathbf{\Gamma}_L$ e $\mathbf{\Gamma}_R$. À medida que o dispositivo se alonga, os estados tendem a se tornar mais localizados em porções específicas da estrutura, de modo que cada ressonância individual se acopla de forma mais fraca a ambos os eletrodos ao mesmo tempo – ainda que, em conjunto, o número de ressonâncias seja maior. O resultado líquido é uma transmissão integrada menor dentro da janela de *bias*, mesmo com um gap reduzido e um espectro mais denso.

Portanto, os resultados mostram que o aumento do comprimento do dispositivo leva a uma atenuação progressiva da resposta I–V. Esses resultados demonstram que as propriedades de transporte dos dispositivos de grafenileno podem ser ajustadas por modificações geométricas. Uma estratégia complementar consiste em alterar quimicamente a região ativa por meio da introdução de dopantes.

Dopagens com B e N

A Figura 4.10 reúne as curvas I–V para diferentes configurações de dopagem no dispositivo contendo um único floco, seguindo a estratégia de dopagem descrita na Seção 4.2.5. Além das estruturas mostradas, outras configurações também foram testadas com o objetivo de avaliar sua estabilidade numérica e seu potencial para análises posteriores. As configurações selecionadas nesta figura correspondem às estruturas que apresentaram melhor convergência no ciclo SCC e respostas de transporte mais representativas para a discussão física do problema.

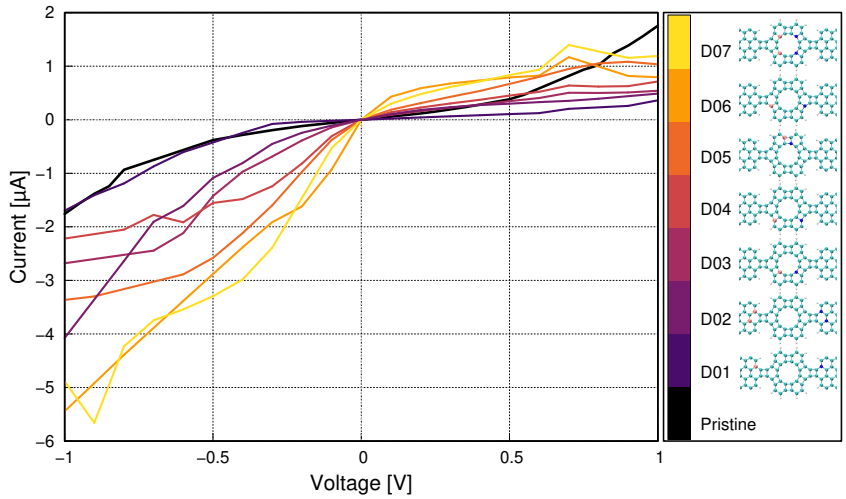


Figura 4.10: Curvas I–V para diferentes configurações de dopagem com B e N no dispositivo de um floco. As distintas configurações consideradas são identificadas pela escala de cores indicada na legenda, onde B é representado em rosa e N em azul.

De modo geral, a dopagem modifica significativamente tanto a intensidade da corrente quanto a simetria da resposta em relação à inversão do bias. Em vários casos, observa-se

uma condução mais favorecida para uma polaridade e mais suprimida para a polaridade oposta, caracterizando um comportamento retificador. Esse resultado é consistente com a introdução de uma assimetria eletrônica interna na junção, ausente no dispositivo pristine. Entre as configurações testadas, nota-se ainda que, com exceção do 2T-R1-D05, as estruturas mais estáveis numericamente tendem a corresponder a distribuições aproximadamente simétricas dos dopantes em relação ao centro do floco. Como essa tendência ainda não será discutida com apoio de literatura específica, convém tratá-la aqui apenas como uma observação empírica do conjunto calculado.

Para analisar a origem microscópica da retificação, escolheu-se o dispositivo 2T-R1-D02 como caso representativo. A Figura 4.11a) mostra a LDOS projetada em duas regiões da molécula em função do bias aplicado. Em cada lado, a região selecionada corresponde ao hexágono formado pelos dois dopantes e pelos átomos de carbono diretamente envolvidos nas ligações correspondentes. Essas regiões são indicadas no inserto da Figura 4.11b), onde também é mostrada, separadamente, a curva I–V do mesmo dispositivo. As curvas de LDOS foram suavizadas com uma gaussiana de $\sigma = 0.03$ eV apenas para fins de visualização, de modo a reduzir ruído numérico e evidenciar as principais feições espectrais.

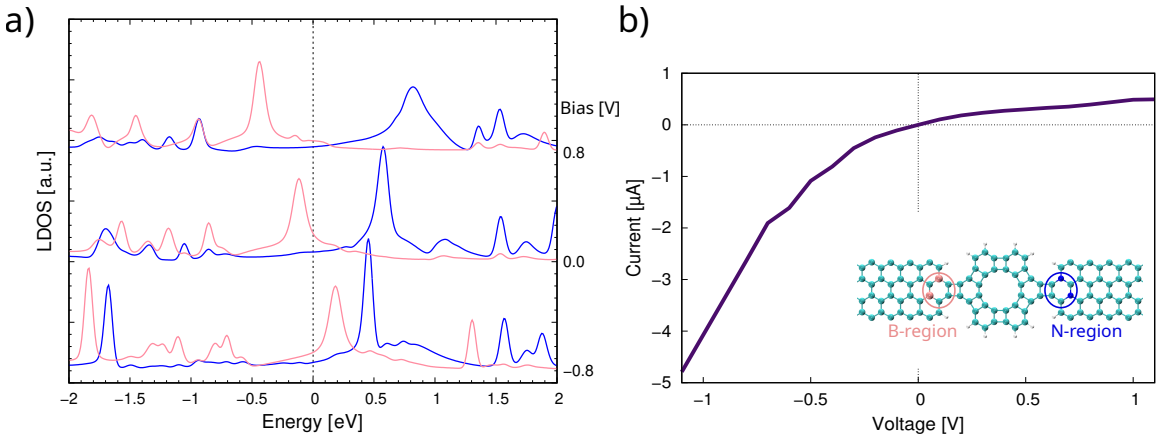


Figura 4.11: (a) Densidade local de estados (LDOS) projetada nas regiões associadas aos dopantes B (rosa) e N (azul) do dispositivo 2T-R1-D02. As curvas para diferentes valores de bias foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. (b) Curva I–V do mesmo dispositivo, com inserto indicando as regiões utilizadas na projeção da LDOS.

A análise da Figura 4.11 mostra que a assimetria da corrente está associada ao modo como os estados de fronteira se reorganizam sob bias. Para bias negativo, os estados relevantes dos dois lados da junção aproximam-se energeticamente, aumentando a sobreposição espectral e favorecendo o transporte. Para bias positivo, ocorre o oposto: os estados tornam-se mais afastados em energia, a sobreposição diminui e a transmissão é suprimida. Assim, a retificação observada nas curvas I–V pode ser entendida como consequência direta de um alinhamento energético dependente da polaridade aplicada.

Uma visão complementar desse mesmo mecanismo é fornecida pelo perfil de potencial eletrostático autoconsistente na região de depleção. A Figura 4.12 apresenta os mapas de

potencial para o dispositivo 2T-R1-D02 sob $V = -0.8$, 0 e $+0.8$ V. Em comparação com o caso pristine na Figura 4.7, observa-se uma distribuição de potencial mais intensa e espacialmente mais assimétrica, evidenciando uma redistribuição de carga mais pronunciada induzida pela dopagem. Além disso, a resposta ao bias não é simplesmente especular entre polaridades opostas: a forma como a queda de potencial se distribui ao longo da junção depende do sinal da tensão aplicada.

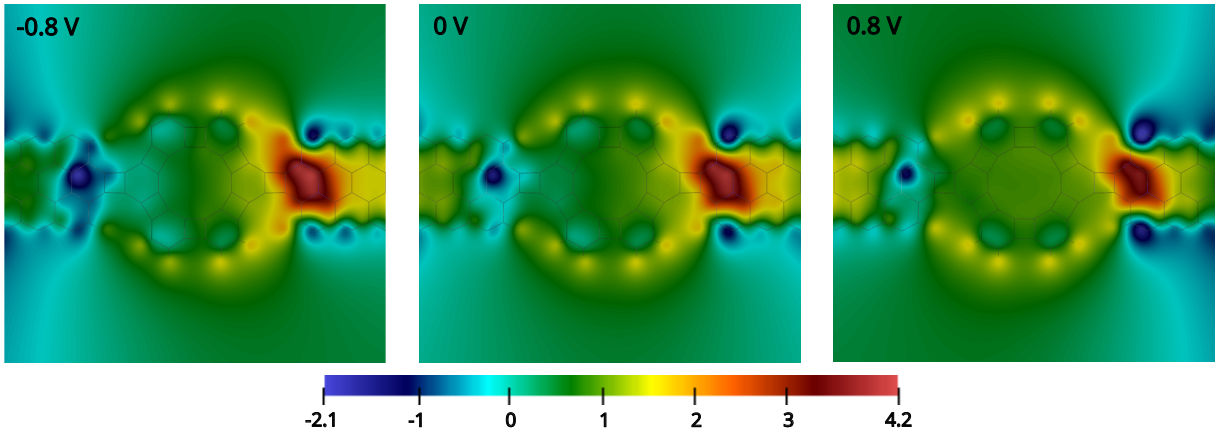


Figura 4.12: Mapas do potencial eletrostático autoconsistente para o dispositivo 2T-R1-D02 sob $V = -0.8$, 0 e $+0.8$V. A dopagem intensifica a assimetria espacial do potencial e modifica a forma como a queda de potencial se distribui ao longo da junção.

Mesmo na ausência de bias externo, a presença conjunta de B e N introduz uma polarização interna na região ativa, de modo que o dispositivo passa a apresentar um dipolo efetivo. Quando um campo externo é aplicado, a resposta do sistema passa a depender da forma como esse campo se combina com a polarização já existente. Em uma polaridade, o campo aplicado reforça o desbalanceamento interno e favorece a transferência de carga através da junção. Na polaridade oposta, ele atua contra essa assimetria, reduzindo o acoplamento eletrônico entre as regiões doadora e aceitadora e, por consequência, atenuando a corrente.

Essa assimetria do potencial eletrostático se reflete diretamente nos mapas de correntes locais, exibidos na Figura 4.13. Nos dispositivos dopados, o fluxo não se distribui de forma homogênea pela rede, como no caso pristine mostrado na Figura 4.8, mas passa a privilegiar trajetórias específicas impostas pela posição relativa das dopagens de B e N. No dispositivo D02, a corrente se canaliza preferencialmente pelo lado superior externo do floco, isto é, pela região mais próxima das dopagens. Para alguns valores de bias negativo, incluindo o caso apresentado na figura, observa-se ainda a formação de correntes cíclicas na vizinhança dos átomos de N, indicando uma recirculação local da corrente nessa região.

Em outro caso representativo, o dispositivo D05 apresenta as dopagens de B e N mais próximas da região central da estrutura. Nessa configuração, a assimetria introduzida pelos dopantes intensifica as correntes locais nessa porção da junção e favorece o surgimento de uma corrente cíclica no quadrado formado pelos átomos dopantes. Além disso, o sentido

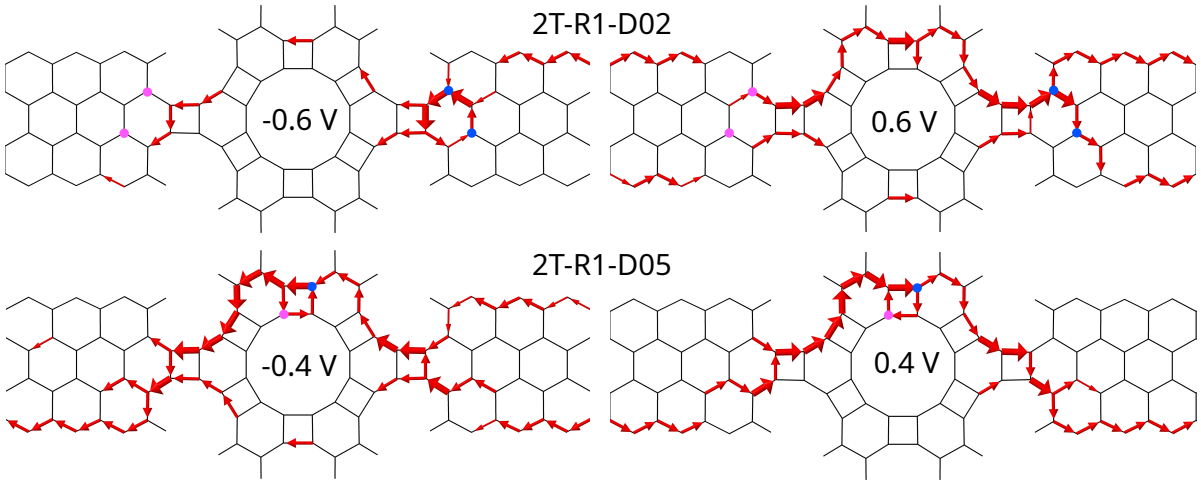


Figura 4.13: Mapas de correntes locais para os dispositivos 2T-R1-D02 e 2T-R1-D05 sob bias finito. Os painéis superiores mostram o dispositivo D02 para ± 0.6 V, enquanto os painéis inferiores correspondem ao dispositivo D05 para ± 0.4 V. As setas vermelhas indicam o sentido das correntes locais ao longo das ligações e a posição dos dopantes é marcada pelos círculos azul (N) e rosa (B).

dessa circulação pode ser invertido pela mudança de polaridade do bias, evidenciando que a resposta local do transporte depende não apenas da magnitude da tensão aplicada, mas também do seu sinal. Em ambos os dispositivos, observa-se novamente que os caminhos preferenciais de condução tendem a se concentrar ao longo das bordas externas do floco.

As correntes cíclicas são particularmente interessantes porque mostram que, em escala microscópica, o transporte eletrônico não ocorre apenas como fluxo direto entre os eletrodos, mas também por meio de recirculações locais induzidas pela redistribuição de densidade sob bias. Assim, elas reforçam que a dopagem atua como elemento ativo na redefinição dos canais de condução e da resposta fora do equilíbrio, ao mesmo tempo em que podem ter relevância tecnológica por estarem associadas ao controle de trajetórias preferenciais de corrente e, potencialmente, à geração de momentos magnéticos orbitais locais em nanoescala.

Em conjunto, os resultados indicam que a dopagem com B e N altera o valor absoluto da corrente e tornam a condução dependente da direção do bias aplicado, constituindo uma rota eficaz para introduzir funcionalidade retificadora em nanodispositivos de grafenileno.

Testes adicionais também foram realizados para dispositivos dopados da família 2T-R2. Em linhas gerais, os resultados obtidos reproduzem o mesmo comportamento qualitativo identificado para a família 2T-R1, isto é, a presença de retificação associada à polarização interna induzida pela dopagem. A principal diferença, nesse caso, está no maior número de configurações possíveis de dopagem, o que amplia a variedade estrutural dos dispositivos analisados sem alterar o mecanismo físico central discutido nesta seção. Por esse motivo, os resultados completos para a família 2T-R2 dopada não serão apresentados em detalhe aqui e ficarão reservados para um trabalho em desenvolvimento.

4.3.2 Modelo com 3 terminais

A extensão dos cálculos para dispositivos com três terminais, cuja construção geométrica foi descrita na Seção 4.2.3, permite investigar o controle eletrostático da corrente por meio do terminal adicional (*gate*). Em termos do formalismo de transporte quântico, a presença desse terceiro terminal modifica o potencial efetivo na região ativa, alterando a densidade eletrônica autoconsistente e, consequentemente, o Hamiltoniano do sistema aberto sob polarização. No contexto NEGF-DFTB, isso significa que a corrente deixa de depender apenas da diferença de potencial entre *source* e *drain*, passando também a refletir o rearranjo do perfil eletrostático induzido pelo *gate*, o qual afeta o alinhamento energético dos estados eletrônicos disponíveis para transporte.

O modelo *pristine* 3T-R1 foi submetido a uma bateria de testes variando-se os potenciais aplicados aos três terminais. A Figura 4.14 apresenta as curvas de corrente em função de V_{DS} para diferentes valores do potencial de *gate* – um comportamento qualitativamente análogo ao ilustrado, como referência didática, na Figura 4.5 para um FET clássico. Essa forma de análise permite visualizar diretamente se o *gate* atua apenas como uma perturbação secundária ou se, de fato, altera de maneira significativa o regime de condução.

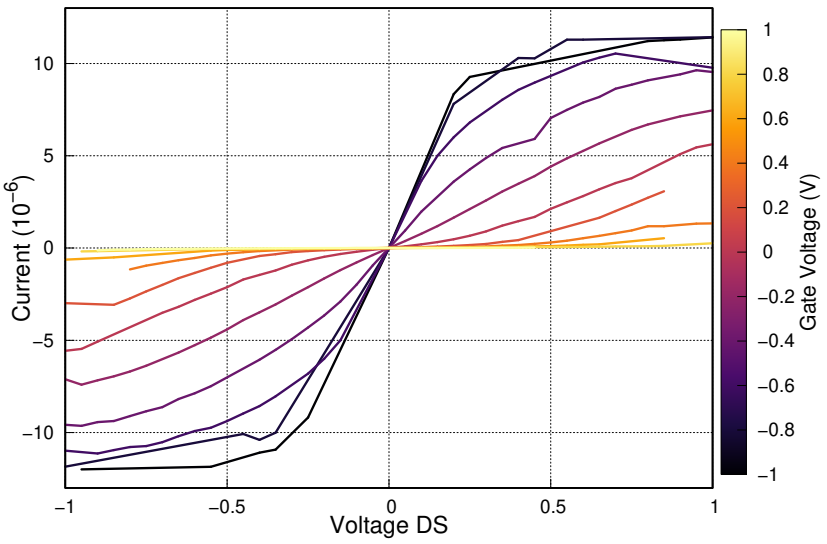


Figura 4.14: Curvas I–V_{DS} para o dispositivo pristine de três terminais 3T-R1, para diferentes valores de tensão aplicada ao gate.

Do ponto de vista numérico, os cálculos de transporte em geometrias de três terminais apresentaram maior dificuldade de convergência dos ciclos SCC do que os casos de dois terminais. Essa dificuldade é compatível com a literatura de transporte fora do equilíbrio, na qual a convergência autoconsistente é sensível ao acoplamento entre a matriz densidade, o potencial de Hartree obtido pela equação de Poisson e as condições de contorno abertas impostas pelos contatos. Sob bias finito, pequenas variações no perfil de potencial

podem produzir redistribuições de carga significativas na região ativa, o que tende a acentuar oscilações no SCC, sobretudo em estruturas com ressonâncias estreitas, acoplamento assimétrico ou múltiplos terminais eletrostáticos [104, 105].

Apesar dessas oscilações numéricas, as curvas do sistema pristine preservam uma simetria aproximada entre bias positivo e negativo, em analogia ao comportamento já observado para o dispositivo pristine de dois terminais. Essa quase simetria sugere que, na ausência de dopagem, a estrutura mantém um acoplamento relativamente balanceado entre os contatos, sem evidência de retificação pronunciada.

Mesmo sem dopagem, a inclusão do gate funciona como um mecanismo de chaveamento da corrente. À medida que V_G assume valores menores, as curvas indicam condução progressivamente mais favorável, enquanto potenciais maiores tendem a atenuar a corrente. Esse comportamento é consistente com a interpretação usual de um dispositivo do tipo FET, em que o gate atua como um controle eletrostático que desloca os estados eletrônicos da região ativa e altera a sobreposição entre os estados do dispositivo e a janela energética efetiva de transporte [100, 105].

A Figura 4.15 fornece suporte microscópico para essa interpretação. Nela, V_{DS} foi fixado em 0.5 V e foram analisadas, para diferentes tensões de gate, a densidade de estados total do dispositivo e as curvas de transmissão. Em conjunto, esses dois painéis mostram que a resposta de corrente decorre da reorganização espectral dos estados de fronteira e da eficiência com que esses estados contribuem para o transporte coerente.

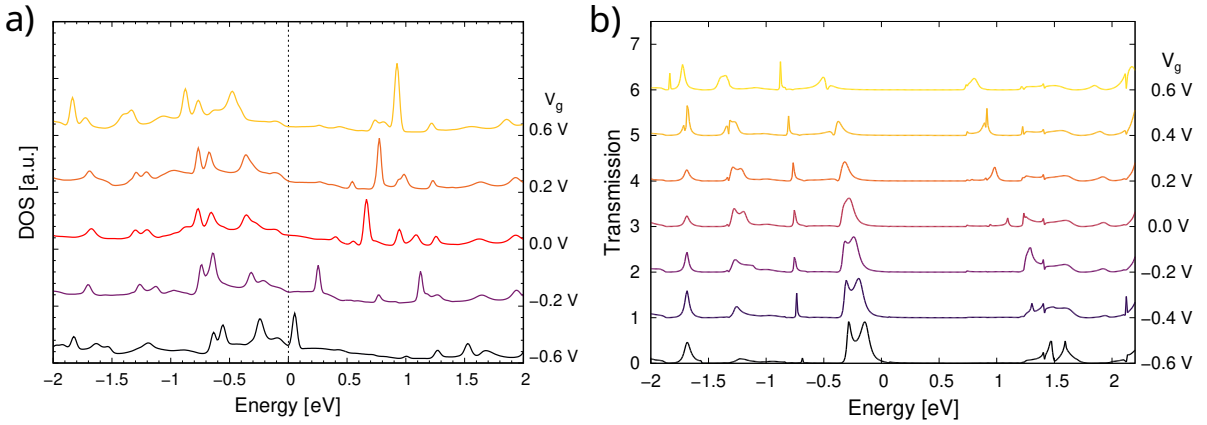


Figura 4.15: (a) Densidade de estados total do dispositivo pristine 3T-R1 para $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. (b) Curvas de transmissão correspondentes nas mesmas condições.

Na Figura 4.15(a), observa-se que a variação de V_G modifica de forma sistemática a distribuição espectral dos estados de fronteira (HOMO e LUMO). Em particular, potenciais menores no *gate* fazem com que os picos de maior relevância para o transporte fiquem energeticamente mais próximos, o que indica redução do gap eletrônico. A Figura 4.15(b) reforça essa interpretação. As curvas de transmissão mostram que, à medida que V_G se torna menor, as ressonâncias próximas ao nível de Fermi tornam-se mais pronunciadas,

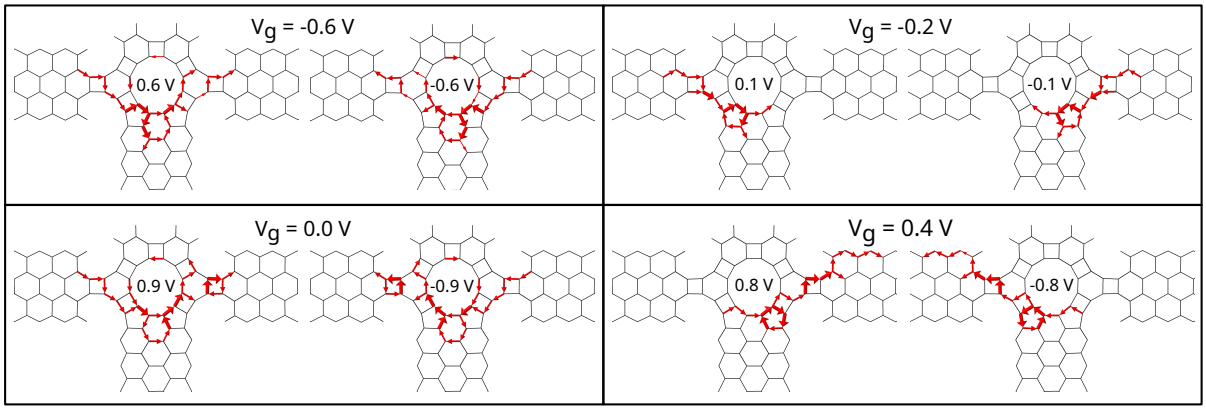


Figura 4.16: Mapas de correntes locais do dispositivo pristine 3T-R1 para diferentes valores de V_G: -0.6, -0.2, 0.0 e 0.4 V. Em cada painel, são mostradas configurações para polaridades opostas de V_{DS}, evidenciando que o gate modula os caminhos preferenciais de condução, a distribuição espacial do fluxo eletrônico e o sentido das correntes cíclicas locais.

enquanto valores maiores correspondem a picos menores, mais estreitos e menos favoráveis ao transporte. Como a corrente no formalismo de Landauer depende diretamente de T integrado na janela energética relevante, picos de transmissão mais intensos e menos estreitos tendem a contribuir de forma mais efetiva para a corrente elétrica.

Os mapas de correntes locais da Figura 4.16 mostram espacialmente como o gate controla o transporte no dispositivo pristine. Nesse caso, a variação de V_g não muda apenas a intensidade da corrente, mas também define por onde ela prefere passar, com fluxo mais concentrado na parte inferior da estrutura, próxima ao gate. Diferentemente do caso 2T discutido anteriormente, aqui as correntes locais tendem a seguir o caminho interno do poro dodecagonal central, em vez de privilegiar os caminhos mais externos. Além disso, aparecem correntes cíclicas cuja posição e sentido podem ser controlados pela polaridade do bias.

A capacidade de modulação observada no sistema pristine torna o dispositivo 3T-R1 particularmente interessante do ponto de vista nanoeletrônico. Tendo estabelecido esse comportamento de referência, a etapa seguinte consiste em examinar como o terceiro terminal atua em dispositivos dopados. Para isso, as dopagens foram definidas de modo a seguir a mesma lógica de nomenclatura empregada na família de dois terminais, permitindo comparar diretamente os efeitos da introdução do gate em estruturas com padrões de dopagem análogos.

A Figura 4.17 mostra que, de modo geral, a tendência observada no sistema pristine é preservada nos dispositivos dopados: ao longo do intervalo investigado, valores menores de V_G favorecem a condução, enquanto valores maiores tendem a reduzi-la. Entretanto, a intensidade dessa resposta depende fortemente da configuração local da dopagem. Alguns dispositivos exibem uma abertura de corrente acentuada em função do gate, enquanto outros apresentam apenas modulação moderada ou indícios de saturação em determinadas

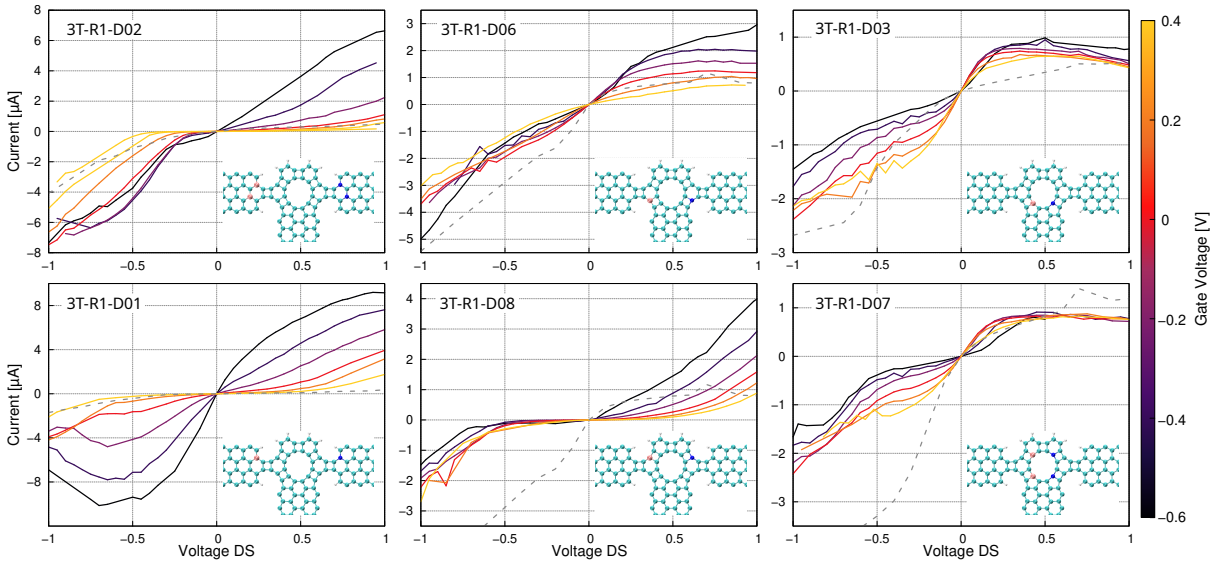


Figura 4.17: Curvas I–V_{DS} para diferentes dispositivos da família 3T-R1 sob distintos valores de tensão aplicada ao gate. A linha cinza tracejada representa, em cada caso, o dispositivo com dopagem análoga da família de dois terminais. Os insertos indicam esquematicamente a posição das dopagens na região ativa.

faixas de V_{DS}.

Os dispositivos 3T-R1-D01 e 3T-R1-D02, nos quais a dopagem se encontra fora do anel central, constituem os casos de maior sensibilidade ao gate. Neles, observa-se grande separação entre as curvas correspondentes a diferentes valores de V_G, com correntes que atingem os maiores valores de toda a série. Em ambos os casos, a corrente para $V_{DS} > 0$ cresce de forma acentuada quando V_G é deslocado para valores menores, ao passo que permanece substancialmente reduzida para V_G maiores. Esse resultado indica que, nessas geometrias, o terceiro terminal acopla-se de maneira particularmente eficiente à região ativa do dispositivo, exercendo forte controle sobre os estados perto do nível de Fermi.

Um aspecto importante é que, embora as curvas de D01 e D02 não sejam estritamente simétricas em relação a V_{DS}, também não exibem o comportamento retificador pronunciado observado nos dispositivos análogos de dois terminais. Isso sugere que, nesses sistemas, a introdução do gate não atua apenas amplificando ou suprimindo a corrente, mas reorganizando de forma mais ampla as condições de transporte.

Essa interpretação é confirmada pela análise eletrônica do dispositivo 3T-R1-D02. A Figura 4.18 apresenta a LDOS projetada nas vizinhanças das dopagens B e N, bem como na região do gate, para $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. Observa-se que a variação do potencial de gate desloca de modo mais evidente os estados associados à região do terceiro terminal, enquanto as contribuições localizadas em torno dos sítios dopados sofrem alterações menos pronunciadas.

À medida que V_G é deslocado para valores menores, observa-se uma reorganização progressiva da LDOS, de modo que aumenta a sobreposição espectral entre os estados

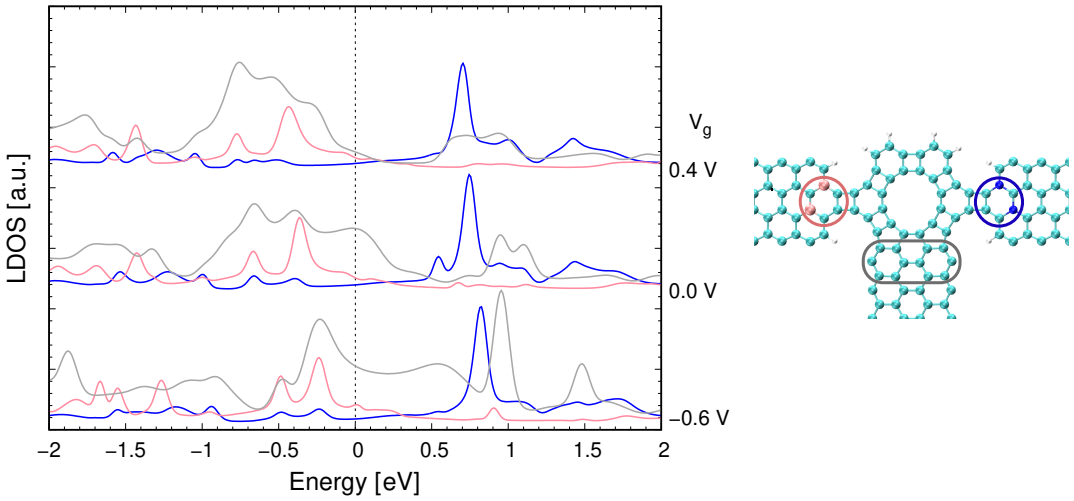


Figura 4.18: LDOS projetada para o dispositivo 3T-R1-D02 em $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. As curvas em cinza correspondem à região do gate, enquanto as curvas rosa e azul representam, respectivamente, as projeções nas vizinhanças dos átomos de B e N. À direita, são circuladas as regiões envolvidas em cada projeção.

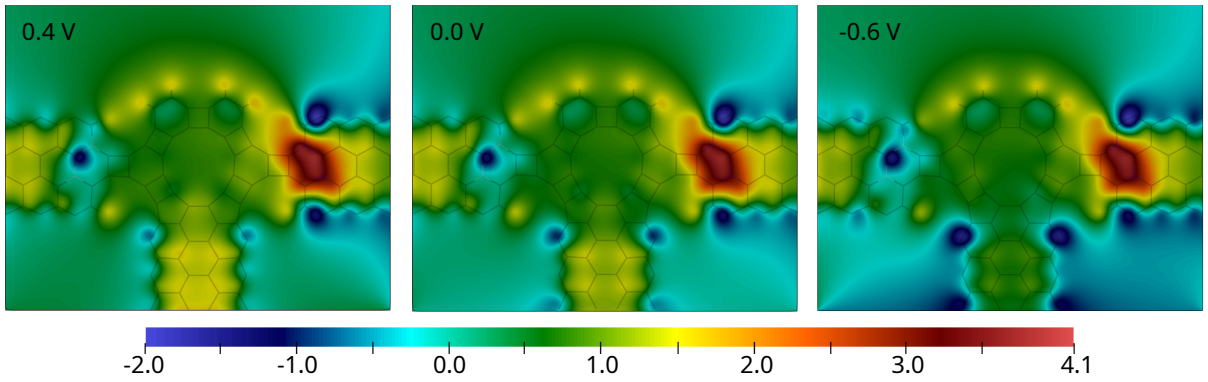


Figura 4.19: Mapas de potencial eletrostático para o dispositivo 3T-R1-D02 em $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. A variação do gate modifica o perfil de potencial na região, particularmente nas vizinhanças do braço inferior e dos sítios dopados.

localizados na região do gate e aqueles associados aos sítios dopados de B e N. Esse comportamento sugere um acoplamento eletrônico mais favorável entre essas regiões, o que é consistente com o aumento da corrente.

Os mapas de potencial eletrostático da Figura 4.19 reforçam isso. A variação de V_G altera o potencial na região ativa do dispositivo, principalmente perto do braço ligado ao gate e da região dopada. Para $V_G = -0.6$ V, essa alteração é mais intensa e espalhada em direção à região central, mostrando uma ação mais efetiva sobre o transporte.

A análise das correntes locais da Figura 4.20 complementa a caracterização do dispositivo 3T-R1-D02 e fornece padrões para os dispositivos de três terminais dopados. Para os valores de V_G considerados, a variação do potencial de *gate* não altera de forma muito intensa o aspecto geral das correntes locais. Nos casos mostrados, o fluxo eletrônico conti-

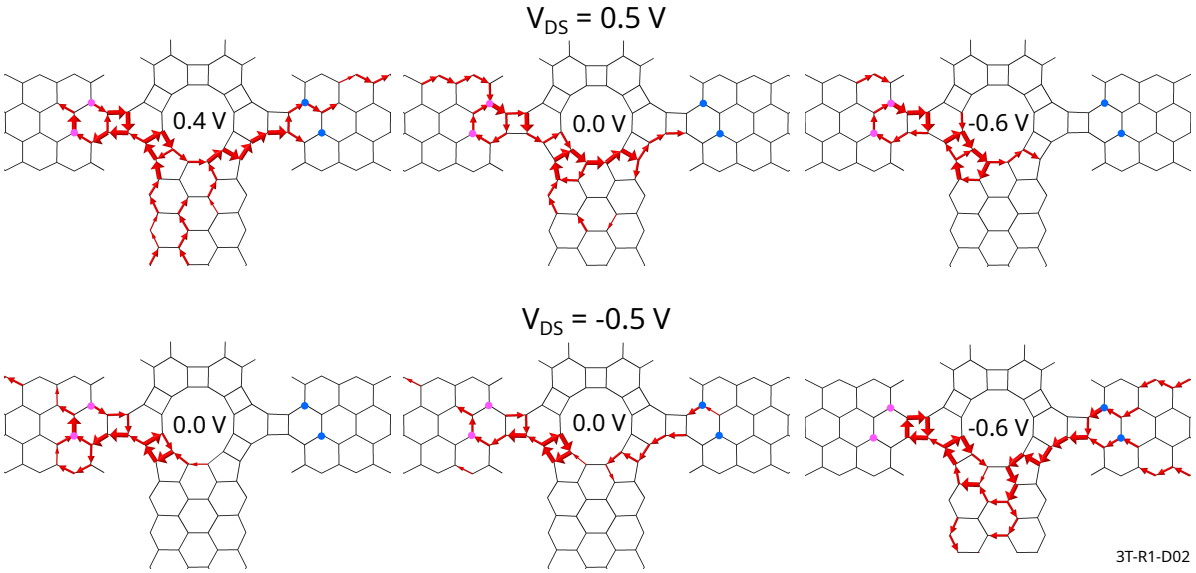


Figura 4.20: Mapas de correntes locais do dispositivo 3T-R1-D02 para diferentes valores de V_G, com $V_{DS} = 0.5$ V na linha superior e $V_{DS} = -0.5$ V na linha inferior.

nua privilegiando caminhos internos da estrutura, passando pela região conectada ao *gate*, enquanto correntes cíclicas surgem em diversas partes do dispositivo.

Um resultado interessante é que essas correntes cíclicas mantêm o mesmo sentido de circulação em todas as configurações apresentadas, mesmo quando V_G é modificado ou quando a polaridade de V_{DS} é invertida. Esse comportamento difere do observado anteriormente em dispositivos dopados de dois terminais e em alguns casos do sistema 3T-R1 puro, nos quais a polaridade aplicada podia inverter o sentido da recirculação local. De modo geral, vários padrões de correntes circulares podem ser encontrados, a depender da localização das dopagens.

Os dispositivos 3T-R1-D06 e 3T-R1-D08 apresentam comportamento intermediário. A comparação entre os dois é interessante porque suas dopagens são espelhadas em relação ao eixo longitudinal do dispositivo. Nos dispositivos de dois terminais, esses dois tipos de dopagens geram resultados equivalentes. Na família de três terminais, as curvas apresentam claramente distintas, mostrando que a posição da dopagem deixa de ser relevante apenas em relação ao eixo de transporte *source–drain* e passa também a depender de sua disposição em relação ao campo induzido pelo gate.

No dispositivo 3T-R1-D06, a modulação por gate é bem definida, sobretudo no ramo de $V_{DS} > 0$, no qual a corrente varia de forma gradual sem alterar drasticamente o formato geral das curvas. Já no ramo de $V_{DS} < 0$, a influência do gate é mais limitada, com mudanças menores entre os diferentes valores de V_G. Em 3T-R1-D08, a ação do gate permanece evidente, mas acompanhada de uma assimetria mais pronunciada entre os ramos positivo e negativo de V_{DS}. Nesse caso, o dispositivo apresenta caráter retificador, e o gate atua principalmente modulando a condução no ramo positivo. Assim, embora D06 e D08 sejam estruturalmente próximos, a mudança na posição relativa das dopagens

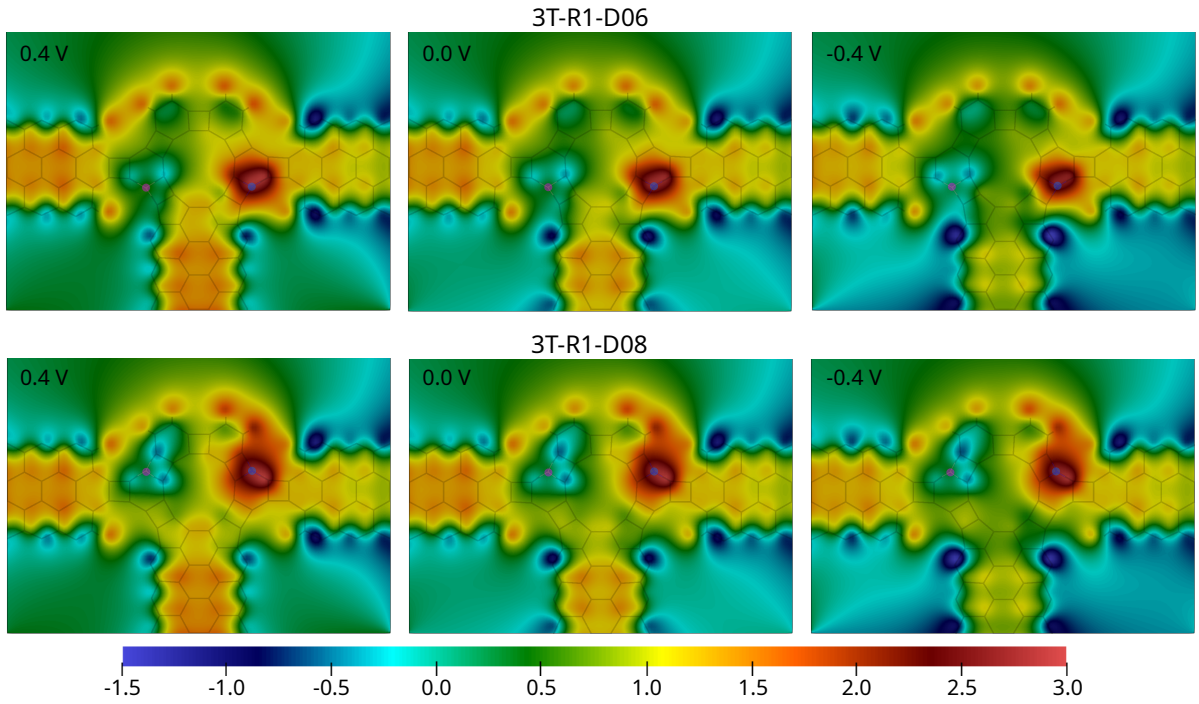


Figura 4.21: Mapas de potencial eletrostático para os dispositivos 3T-R1-D06 e 3T-R1-D08, calculados para $V_{DS} = 0.5$ V e diferentes valores de V_G. Embora as duas configurações correspondam a dopagens espelhadas em relação ao eixo longitudinal do dispositivo, a presença do terceiro terminal produz perfis de potencial distintos na região central.

altera de forma importante o modo como o campo do terceiro terminal se projeta sobre a região entre o drain e o source e, por consequência, sobre as propriedades de transporte.

Os mapas de potencial eletrostático da Figura 4.21 ajudam a entender essa diferença. O campo produzido pelo terceiro terminal interage de maneira distinta com cada arranjo local de dopagem, contribuindo para a resposta desigual observada nas curvas de corrente.

Os dispositivos 3T-R1-D03 e 3T-R1-D07 têm dopagens localizadas no anel interno do dispositivo. Esse tipo de modificação provoca correntes menores e curvas com tendência à saturação para $V_{DS} > 0$, além de menor separação entre os traços em altas tensões de drain–source. Nesses dois casos, o gate parece atuar mais intensamente na vizinhança de $V_{DS} \approx 0$.

De modo geral, os resultados dos dispositivos de três terminais dopados mostram que o papel do *gate* não se reduz a simplesmente "ligar" ou "desligar" o dispositivo. O terceiro terminal reorganiza o perfil de transporte de maneiras distintas conforme a posição da dopagem. Assim, todos os sistemas estudados apresentam algum grau de controle por *gate*, mas a eficiência desse controle depende criticamente da arquitetura microscópica do dispositivo.

Esse resultado é particularmente relevante porque evidencia que, em dispositivos moleculares ou nanoestruturados com três terminais, a resposta de transporte é determinada por uma competição entre três fatores: a estrutura eletrônica intrínseca do canal, a as-

simetria introduzida pelas dopagens e a modulação eletrostática externa imposta pelo gate. A combinação desses fatores pode levar a regimes de forte amplificação de corrente, modulação moderada, saturação ou retificação, mesmo dentro de uma mesma família estrutural.

4.4 Conclusão

Neste capítulo, investigamos o transporte eletrônico em nanodispositivos baseados em grafenileno por meio do formalismo NEGF implementado no método DFTB. O objetivo foi compreender como a geometria da região ativa, a dopagem substitucional com boro e nitrogênio e a incorporação de um terceiro terminal influenciam as propriedades de transporte, permitindo o desenvolvimento de elementos funcionais em escala nanométrica, como diodos moleculares e transistores de efeito de campo.

Nos dispositivos de dois terminais, verificamos que o aumento do comprimento da região ativa reduz sistematicamente a corrente, embora aumente o número de ressonâncias na transmissão. Esse resultado evidencia que o desempenho do transporte é determinado principalmente pela eficiência do acoplamento entre os estados eletrônicos e os eletrodos, e não apenas pela quantidade de estados disponíveis.

A dopagem substitucional com B e N mostrou-se uma estratégia eficiente para quebrar a simetria eletrônica da junção e induzir retificação. A análise da LDOS revelou que esse comportamento está associado ao alinhamento energético dos estados localizados próximos aos dopantes. Os mapas de potencial eletrostático corroboram essa interpretação ao indicar a formação de um dipolo interno entre as regiões doadora e aceitadora e as correntes locais mostram que a dopagem também reorganiza os caminhos preferenciais de transporte e favorece o surgimento de correntes cíclicas em escala microscópica.

Nos dispositivos de três terminais, a aplicação de um gate lateral permitiu modular a corrente em todas as configurações investigadas. No sistema pristino, essa modulação ocorre de forma aproximadamente simétrica em relação ao potencial aplicado. Já nos sistemas dopados, a resposta depende fortemente do tipo e da posição dos dopantes, influenciando tanto a intensidade da corrente quanto a simetria da modulação. Esses resultados mostram que pequenas modificações químicas são suficientes para alterar significativamente a resposta eletrostática do dispositivo, permitindo controlar seu comportamento sob gate sem a necessidade de mudanças estruturais. Assim, uma mesma arquitetura pode ser ajustada para desempenhar diferentes funções, desde chaveamento simétrico até modulação assimétrica combinada com retificação.

Em conjunto, os resultados demonstram que o grafenileno constitui uma plataforma versátil para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos, na qual geometria, dopagem e controle eletrostático atuam de forma complementar sobre o transporte de carga. A obtenção de funcionalidades distintas a partir de pequenas modificações estruturais

reforça o potencial desse material para aplicações em nanoeletrônica e indica perspectivas promissoras para trabalhos futuros, incluindo a investigação de novas geometrias de gate, diferentes espécies dopantes e arquiteturas multiterminais mais complexas, capazes de ampliar o controle sobre a resposta eletrônica desses sistemas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Ao longo desta tese, foi investigado o comportamento eletrônico, óptico e de transporte de nanoestruturas à base de grafenileno por meio de simulações atomísticas fundamentadas na teoria do funcional da densidade e, principalmente, na formulação Density Functional Tight-Binding. A escolha desse arcabouço metodológico permitiu estudar sistemas de diferentes tamanhos e complexidades com custo computacional compatível com análises sistemáticas, sem perder de vista a interpretação física dos resultados. Mais do que caracterizar propriedades isoladas, o trabalho buscou compreender de que maneira a geometria, a terminação de borda, a composição local e a conectividade estrutural influenciam a resposta dos sistemas em diferentes contextos.

Os resultados indicaram que as propriedades dos nanoflocos de grafenileno dependem da forma, do tamanho e do tipo de borda. Essas variações afetam de maneira significativa o gap HOMO–LUMO, a distribuição dos orbitais de fronteira e os espectros de absorção, mostrando que confinamento quântico e efeitos de borda são elementos centrais na definição da resposta eletrônica e óptica desses sistemas. A análise dos estados excitados revelou ainda que muitas transições envolvem redistribuições espaciais internas de carga, com caráter de transferência de carga que varia sistematicamente com a geometria. Esse comportamento sugere a possibilidade de controlar, por meio da geometria, o caráter microscópico das excitações ópticas, incluindo a eventual formação de éxcitons com separação espacial entre elétron e buraco, aspecto relevante para o projeto de sistemas com resposta ajustável em nanoóptica e dispositivos fotoativos. Em especial, os flocos retangulares apresentaram perfis espectrais mais bem definidos e distintos dos observados nas geometrias hexagonais e triangulares, com picos mais isolados, o que sugere seu potencial para identificação experimental por espectroscopia óptica e para aplicações optoeletrônicas ajustáveis.

Os resultados indicaram que as propriedades dos nanoflocos de grafenileno dependem fortemente da forma, do tamanho e do tipo de borda. Essas variações afetam de maneira significativa o gap HOMO–LUMO, a distribuição dos orbitais de fronteira e os espectros de absorção, mostrando que confinamento quântico e efeitos de borda são elementos centrais na definição da resposta eletrônica e óptica desses sistemas. Em especial, os flocos retangulares apresentaram perfis espectrais mais bem definidos e distintos dos observados nas geometrias hexagonais e triangulares, o que sugere seu potencial para identificação experimental por espectroscopia óptica e para aplicações optoeletrônicas ajustáveis.

A funcionalização com metais de transição mostrou-se uma estratégia eficaz para fortalecer a interação com moléculas adsorvidas e alterar de forma marcante a resposta do sistema. Com isso, o grafenileno passa a atuar como uma matriz hospedeira sensível à presença de espécies externas, refletindo essas interações em modificações na densidade de estados, nos espectros de absorção e, em alguns casos, na coloração prevista para o sistema. A adsorção de moléculas de interesse ambiental e toxicológico gerou mudanças detectáveis na resposta eletrônica e óptica, o que evidencia o potencial dessas estruturas para aplicações em sensoriamento seletivo em escala nanométrica. Em vários casos, a presença do metal não apenas intensificou a adsorção, mas também reorganizou a estrutura eletrônica de modo a produzir assinaturas espectrais específicas para cada molécula.

No estudo de transporte eletrônico, os nanodispositivos baseados em grafenileno mostraram que a conectividade estrutural e a dopagem controlada podem induzir comportamentos funcionalmente relevantes, como modulação da corrente, assimetria de condução e retificação. A análise de dispositivos com dois e três terminais evidenciou que a distribuição de carga, o perfil de potencial eletrostático e os caminhos preferenciais de corrente são fortemente sensíveis à presença de dopantes e à geometria da junção. Em especial, a introdução de dopagens assimétricas permitiu romper a simetria elétrica da estrutura e criar condições favoráveis à operação em regime de retificação, o que é um resultado importante para aplicações em nanoeletrônica e componentes moleculares. Já a presença de um terceiro terminal mostrou que a corrente pode ser modulada por um controle eletrostático adicional, aproximando o sistema de uma lógica de chaveamento em escala reduzida.

Em conjunto, esses resultados mostram que o grafenileno é uma plataforma versátil e fisicamente rica, capaz de reunir em uma mesma família de sistemas propriedades ajustáveis de interesse para eletrônica, óptica e transporte. A principal contribuição desta tese está em demonstrar, de forma integrada, que a resposta desses materiais pode ser modulada por parâmetros estruturais e químicos bem definidos, oferecendo uma base consistente para o projeto racional de nanoestruturas funcionais. Além disso, o trabalho contribui para consolidar o uso de abordagens baseadas em DFTB como ferramenta confiável para explorar sistemas extensos, funcionalizados e fora do equilíbrio, especialmente quando se deseja combinar interpretação microscópica e viabilidade computacional.

Como perspectivas futuras, uma extensão natural deste estudo consiste em reproduzir e

ampliar o conjunto de análises aqui desenvolvido para outras famílias de materiais promissores, como carbofenos, grafenileno inorgânico, estruturas baseadas em boro e nitrogênio, redes porosas alternativas e heteroestruturas bidimensionais derivadas do grafeno. Esses sistemas oferecem diferentes combinações de porosidade, estabilidade estrutural e caráter eletrônico, o que permite explorar novas possibilidades de ajuste fino das propriedades fundamentais e funcionais. Também seria interessante investigar com maior profundidade o papel de defeitos, vacâncias, heteroátomos e diferentes padrões de funcionalização, de modo a aproximar ainda mais os modelos teóricos de situações experimentais realistas.

Outra direção importante é o avanço metodológico para descrições eletrônicas mais refinadas, especialmente aquelas que tratam explicitamente efeitos de quasipartículas e correlações eletrônicas mais complexas. Nesse sentido, abordagens como GW e equação de Bethe-Salpeter representam uma continuação natural desta linha de pesquisa, pois permitem descrever com maior precisão gaps eletrônicos, energias de excitação e efeitos excitônicos, oferecendo uma ponte mais direta com observáveis experimentais. O uso dessas técnicas, embora mais custoso, pode ser particularmente relevante para validar tendências obtidas por métodos mais eficientes e para aprofundar a compreensão da natureza das excitações em nanoestruturas porosas de carbono.

Também há espaço para expandir os estudos para regimes fora do equilíbrio mais complexos, incluindo respostas dependentes do tempo sob campos externos variáveis, transporte em presença de temperatura finita, efeitos de spin, interações com fônons e processos de espalhamento inelástico. Em dispositivos nanoeletrônicos, essas extensões são especialmente importantes porque aproximam os modelos teóricos de condições reais de operação. Da mesma forma, a combinação entre simulações atomísticas e técnicas de aprendizado de máquina pode abrir caminho para triagens mais amplas de estruturas e para a construção de mapas de propriedades em grandes espaços configuracionais, acelerando a identificação de materiais candidatos a aplicações específicas.

Por fim, esta tese não encerra o estudo do grafenileno, mas procura estabelecer uma base sólida para investigações futuras. Os resultados apresentados reforçam que esse material reúne atributos estruturais e eletrônicos suficientemente ricos para sustentar novas pesquisas em optoeletrônica, sensoriamento e nanoeletrônica molecular. Ao mesmo tempo, mostram que ainda há um campo amplo e aberto para aprofundamentos teóricos, comparações metodológicas e explorações de novas arquiteturas. Dessa forma, espera-se que este trabalho contribua não apenas para o avanço do conhecimento sobre o grafenileno, mas também para o desenvolvimento mais amplo da física computacional de sistemas nanoestruturados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] R. Paupitz, A.F. Fonseca, M. Bessa, G.S.L. Fabris, W.F. da Cunha, L.D. Machado, M.L. Pereira, L.A. Ribeiro, and D.S. Galvão. A concise review of recently synthesized 2d carbon allotropes: Amorphous carbon, graphynes, biphenylene and fullerene networks. *Carbon*, 252:121320, 2026.

[2] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.

[3] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.

[4] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009.

[5] Mazdak Taghioskoui. Trends in graphene research. *Materials Today*, 12(10):34–37, October 2009.

[6] Debashish Nayak, Seema Mourya, Sarfaraz Ansari, Rakesh Ku. Sahoo, and R. B. Choudhary. *Graphene and Its Derivatives: Synthesis, Properties, and Applications*, page 80–118. Royal Society of Chemistry, May 2025.

[7] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, and R.S. Ruoff. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, 45(7):1558–1565, 2007.

[8] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, and R.B. Kaner. A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Lett*, 7(11):3394–3398, 2007.

[9] R. Ruoff. Calling all Chemists. *Nature Nanotechnology*, 3(1):10–11, 2008.

[10] Jorge O. Sofo, Ajay S. Chaudhari, and Greg D. Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, 75(15), April 2007.

[11] S. Ryu, M.Y. Han, J. Maultzsch, T.F. Heinz, P. Kim, M.L. Steigerwald, and L.E. Brus. Reversible Basal Plane Hydrogenation of Graphene. *Nano letters*, 8(12):4597–4602, 2008.

[12] DC Elias, RR Nair, TMG Mohiuddin, SV Morozov, P. Blake, MP Halsall, AC Ferrari, DW Boukhvalov, MI Katsnelson, AK Geim, et al. Control of Graphene'S Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science*, 323(5914):610, 2009.

[13] J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, F. K. Perkins, M. K. Zalalutdniov, J. W. Baldwin, J. C. Culbertson, P. E. Sheehan, and E. S. Snow. Properties of fluorinated graphene films. *Nano Letters*, 10(8):3001–3005, 2010.

[14] R Paupitz, Pedro AS Autreto, SB Legoas, S Goverapet Srinivasan, Adri CT van Duin, and DS Galvão. Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study. *Nanotechnology*, 24(3):035706, 2013.

[15] Dmitry Solenov, Chad Junkermeier, Thomas L. Reinecke, and Kirill A. Velizhanin. Tunable adsorbate-adsorbate interactions on graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 111:115502, Sep 2013.

[16] Bjarke S. Jessen, Lene Gammelgaard, Morten R. Thomsen, David M. A. Mackenzie, Joachim D. Thomsen, José M. Caridad, Emil Duegaard, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Timothy J. Booth, Thomas G. Pedersen, Antti-Pekka Jauho, and Peter Bøggild. Lithographic band structure engineering of graphene. *Nature Nanotechnology*, 14:340–346, 2019.

[17] Menyoung Lee, John R. Wallbank, Patrick Gallagher, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Vladimir I. Fal'ko, and David Goldhaber-Gordon. Ballistic miniband conduction in a graphene superlattice. *Science*, 353(6307):1526–1529, 2016.

[18] Candela Mansilla Wettstein, Franco P. Bonafé, M. Belén Oviedo, and Cristián G. Sánchez. Optical properties of graphene nanoflakes: Shape matters. *The Journal of Chemical Physics*, 144(22), June 2016.

[19] A.T. Balaban, C.C. Rentea, and E. Ciupitu. Chemical graphs. vi. estimation of the relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon. *Rev. Roum. Chim.*, 13:231–247, December 1968.

[20] G. Brunetto, P. A. S. Autreto, L. D. Machado, B. I. Santos, R. P. B. dos Santos, and D. S. Galvão. Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(23):12810–12813, 2012.

[21] Andrey N. Enyashin and Alexander L. Ivanovskii. Graphene allotropes. *Physica status solidi (b) – basic solid state physics (pss b)*, 248(8):1879–1883, AUG 2011.

[22] Johann Lüder, Carla Puglia, Henrik Ottosson, Olle Eriksson, Biplab Sanyal, and Barbara Brena. Many-body effects and excitonic features in 2d biphenylene carbon. *The Journal of Chemical Physics*, 144(2), January 2016.

[23] Gabriel H. Batista, Ricardo Paupitz, and Thomas Niehaus. Graphenylene nanoflakes: A promising platform for toxic gas detection. *ACS Omega*, 11(22):32741–32750, 2026.

[24] Qi-Shi Du, Pei-Duo Tang, Hua-Lin Huang, Fang-Li Du, Kai Huang, Neng-Zhong Xie, Si-Yu Long, Yan-Ming Li, Jie-Shan Qiu, and Ri-Bo Huang. A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1, 3, 5-trihydroxybenzene. *Scientific reports*, 7(1):40796, 2017.

[25] Qi Song, Bing Wang, Ke Deng, Xinliang Feng, Manfred Wagner, Julian D. Gale, Klaus Müllen, and Linjie Zhi. Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units. *J. Mater. Chem. C*, 1:38–41, 2013.

[26] Shudong Wang. Optical response and excitonic effects in graphene nanoribbons derived from biphenylene. *Materials Letters*, 167:258–261, 2016.

[27] G.S.L. Fabris, N.L. Marana, E. Longo, and J.R. Sambrano. Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride. *Journal of Solid State Chemistry*, 258:247–255, February 2018.

[28] Guilherme S.L. Fabris, Carlos A. Paskocimas, Julio R. Sambrano, and Ricardo Paupitz. One- and two-dimensional structures based on gallium nitride. *Journal of Solid State Chemistry*, 303:122513, 2021.

[29] Leila Mahboubian, Siamak Pakdel, Jafar Azamat, and Hamid Erfan-Niya. Separation of h2/ch4 gas mixture through graphenylene membrane with functionalized nanopore: A computational study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(65):28025–28033, 2022.

[30] Lei Zhu, Yakang Jin, Qingzhong Xue, Xiaofang Li, Haixia Zheng, Tiantian Wu, and Cuicui Ling. Theoretical study of a tunable and strain-controlled nanoporous graphenylene membrane for multifunctional gas separation. *J. Mater. Chem. A*, 4:15015–15021, 2016.

[31] Marlies Hankel and Debra J. Searles. Lithium storage on carbon nitride, graphenylene and inorganic graphenylene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:14205–14215, 2016.

[32] Yang-Xin Yu. Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage. *J. Mater. Chem. A*, 1:13559–13566, 2013.

[33] Yanan Tang, Weiguang Chen, Hongwei Zhang, Zhiwen Wang, Da Teng, Yingqi Cui, Zhen Feng, and Xianqi Dai. Single-atom metal-modified graphenylene as a high-activity catalyst for co and no oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(28):16224–16235, 2020.

[34] Rita I. Babicheva, Madhavi Dahanayaka, Bo Liu, Elena A. Korznikova, Sergey V. Dmitriev, Mao See Wu, and Kun Zhou. Characterization of two carbon allotropes, cyclicgraphene and graphenylene, as semi-permeable materials for membranes. *Materials Science and Engineering: B*, 259:114569, 2020.

[35] Tanveer Hussain, Marlies Hankel, and Debra J. Searles. Graphenylene monolayers doped with alkali or alkaline earth metals: Promising materials for clean energy storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(27):14393–14400, July 2017.

[36] Leonardo Villegas-Lelovsky and Ricardo Paupitz. Graphenylene-based nanoribbons for novel molecular electronic devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:28365–28375, 2020.

[37] Ning-Jing Yang, Hai Yang, Zhigao Huang, and Jian-Min Zhang. Second-order topological insulators in kekulé-patterned hexagonal biphenylene networks. *Applied Physics Letters*, 126(3), January 2025.

[38] A. Freitas, L. D. Machado, C. G. Bezerra, R. M. Tromer, L. F. C. Pereira, and S. Azevedo. Bxcynz hybrid graphenylene: stability and electronic properties. *RSC Adv.*, 8:24847–24856, 2018.

[39] Robert O. Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics*, 87:897–923, 2015.

[40] Marcus Elstner, Dirk Porezag, G Jungnickel, J Elsner, M Haugk, Th Frauenheim, Sandor Suhai, and Gotthard Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11):7260, 1998.

[41] Fernand Spiegelman, Nathalie Tarrat, Jérôme Cuny, Leo Dontot, Evgeny Posenitskiy, Carles Martí, Aude Simon, and Mathias Rapacioli. Density-functional tight-binding: basic concepts and applications to molecules and clusters. *Advances in Physics: X*, 5(1):1710252, 2020.

[42] B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, et al. Dftb+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 152(12):124101, 03 2020.

[43] B. Hourahine, M. Berdakin, J. A. Bich, et al. Recent developments in dftb+, a software package for efficient atomistic quantum mechanical simulations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 129(24):5373–5390, 2025.

[44] Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Dftb3: Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9:338–354, 2013.

[45] Matthias Krack. Density functional tight-binding computational scheme for all-electron calculations. *Theoretical Chemistry Accounts*, 114:145–152, 2005.

[46] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.

[47] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.

[48] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3):689–746, 1989.

[49] Per Hyldgaard, Yang Jiao, and Vivekanand Shukla. Screening nature of the van der waals density functional method: a review and analysis of the many-body physics foundation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(39):393001, 2020.

[50] Kyle Bystrom, Stefano Falletta, and Boris Kozinsky. Training machine-learned density functionals on band gaps. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 20(17):7516–7532, 2024.

[51] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78(7):1396–1396, February 1997.

[52] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.

[53] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098–3100, 1988.

[54] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785–789, 1988.

[55] Kieron Burke. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 136(15):150901, 2012.

[56] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Lucian A. Constantin, and Jianwei Sun. Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry. *Physical Review Letters*, 103(2):026403, 2009.

[57] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.

[58] Vignesh Balaji Kumar, Szymon Śmiga, and Ireneusz Grabowski. A critical evaluation of the hybrid ks dft functionals based on the ks exchange-correlation potentials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(40):10219–10229, 2024.

[59] J. E. Lennard-Jones. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 106(738):463–477, 1924.

[60] Anthony K. Rappé, Christopher J. Casewit, Keith S. Colwell, III Goddard, William A., and William M. Skiff. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25):10024–10035, 1992.

[61] John C. Slater and John G. Kirkwood. The van der waals forces in gases. *Physical Review*, 37(6):682–697, 1931.

[62] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, and E. Kaxiras. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. *Journal of Chemical Physics*, 114(12):5149–5155, 2001.

[63] Stefan Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.

[64] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements h–pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15):154104, 2010.

[65] Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32(7):1456–1465, 2011.

[66] Axel D. Becke and Erin R. Johnson. A density-functional model of the dispersion interaction. *The Journal of Chemical Physics*, 123(15):154101, 2005.

[67] Dirk Porezag, Th Frauenheim, Th Köhler, Gotthard Seifert, and R Kaschner. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Physical Review B*, 51(19):12947, 1995.

[68] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13):1629–1642, 1972.

[69] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989. Chapter 8: "The Kohn–Sham method: Elaboration" (sec. 8.1: Spin-density-functional theory).

[70] Eberhard Engel and Reiner M. Dreizler. *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Springer, 2011.

[71] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23:5048–5079, 1981.

[72] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, October 1996.

[73] Pekka Koskinen and Ville Mäkinen. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 47(1):237–253, 2009.

[74] W. Matthew C. Foulkes and Roger Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 39:12520–12536, Jun 1989.

[75] Lyuben Zhechkov, Thomas Heine, Serguei Patchkovskii, Gotthard Seifert, and Helio A. Duarte. An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(5):841–847, 2005.

[76] Patrick Melix, Augusto Faria Oliveira, Robert Rüger, and Thomas Heine. Spin polarization in scc-dftb. *Theoretical Chemistry Accounts*, 135:232, 2016.

[77] C. Köhler, G. Seifert, U. Gerstmann, M. Elstner, H. Overhof, and Th. Frauenheim. Approximate density-functional calculations of spin densities in large molecular systems and complex solids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23):5109–5114, 01 2001.

[78] E. Aprà, E. J. Bylaska, W. A. de Jong, and Et al. Govind. Nwchem: Past, present, and future. *The Journal of Chemical Physics*, 152(18), May 2020.

[79] Arnim Hellweg and Dmitrij Rappoport. Development of new auxiliary basis functions of the karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-svpd, def2-tzvppd, and def2-qvppd) for ri-mp2 and ri-cc calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(2):1010–1017, 2015.

[80] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11):7260–7268, September 1998.

[81] Guishan Zheng, Henryk A. Witek, Petia Bobadova-Parvanova, et al. Parameter calibration of transition-metal elements for the spin-polarized self-consistent-charge density-functional tight-binding (dftb) method: Sc, ti, fe, co, and ni. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3(4):1349–1367, 2007.

[82] B. Hourahine, S. Sanna, B. Aradi, C. Köhler, Th. Niehaus, and Th. Frauenheim. Self-interaction and strong correlation in dftb. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5671–5677, 2007.

[83] Van Quan Vuong, Jissy Akkarapattiakal Kuriappan, Maximilian Kubillus, Julian J. Kranz, Thilo Mast, Thomas A. Niehaus, Stephan Irle, and Marcus Elstner. Parametrization and benchmark of long-range corrected dftb2 for organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 14(1):115–125, JAN 2018.

[84] Alberto Zobelli, Viktoria Ivanovskaya, Philipp Wagner, Irene Suarez-Martinez, Abu Yaya, and Chris P. Ewels. A comparative study of density functional and density functional tight binding calculations of defects in graphene. *Physica status solidi (b)*, 249(2):276–282, 2012.

[85] V. Lutsker, B. Aradi, T. A. Niehaus. Implementation, and 2015. 76 benchmark of a long-range corrected functional in the densityfunctional based tight-binding method. J. Chem. Phys. 143:184107.

[86] Joachim A. Fürst, Thomas G. Pedersen, Mads Brandbyge, and Antti-Pekka Jauho. Density functional study of graphene antidot lattices: Roles of geometrical relaxation and spin. *Phys. Rev. B*, 80:115117, Sep 2009.

[87] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984.

[88] Ben Hourahine, Bálint Aradi, Volker Blum, F Bonafé, A Buccheri, Cristopher Camacho, Caterina Cevallos, MY Deshaye, T Dumitrică, A Dominguez, et al. Dftb+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *The Journal of chemical physics*, 152(12), 2020.

[89] J. J. Sakurai and J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2 edition, 2017.

[90] David J. Griffiths and Darrell F. Schroeter. *Introduction to Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 3 edition, 2018.

[91] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Quantum Mechanics*. Wiley, 1992.

[92] Peter Atkins and Julio de Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, 9 edition, 2010.

[93] Peter Atkins and Ronald Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 5 edition, 2011.

[94] M.A.L. Marques, A. Rubio, and F. Nogueira A. Rubio K. Burke E.K.U. Gross (Eds.) in: M.A.L. Marques, C.A. Ullrich. *Time-Dependent Density Functional Theory*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.

[95] Mark E. Casida. *Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules*, volume 1, pages 155–192. World Scientific, Singapore, 1995.

[96] T. A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, P. Lugli, M. Elstner, G. Seifert, and Th. Frauenheim. Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory. *Physical Review B*, 63(8), February 2001.

[97] T.A. Niehaus. Approximate time-dependent density functional theory. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 914(1):38–49, 2009.

[98] Carsten A. Ullrich. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*. Oxford University Press, 2012.

[99] A. Domínguez, B. Aradi, T. Frauenheim, V. Lutsker, and T. A. Niehaus. Extensions of the time-dependent density functional based tight-binding approach. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(11):4901–4914, 2013.

[100] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

[101] Massimiliano Di Ventra. *Electrical Transport in Nanoscale Systems*. Cambridge University Press, 2008.

[102] Joshua Jortner, Abraham Nitzan, and Ratner Mark A. Foundations of molecular electronics - charge transport in molecular conduction junctions. In Gianaurelio Cuniberti, Klaus Richter, and Giorgos Fagas, editors, *Introducing Molecular Electronics*, volume 680 of *Lecture Notes in Physics*, pages 13–45. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.

[103] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, and H. Guo. Ab-initio non-equilibrium green's function formalism for calculating electron transport in molecular devices. In Gianaurelio Cuniberti, Klaus Richter, and Giorgos Fagas, editors, *Introducing Molecular Electronics*, volume 680 of *Lecture Notes in Physics*, pages 117–147. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.

[104] A. Di Carlo, A. Pecchia, L. Latessa, Th. Frauenheim, and G. Seifert. Ab-initio non-equilibrium green's function formalism for calculating electron transport in molecular devices. In Gianaurelio Cuniberti, Klaus Richter, and Giorgos Fagas, editors, *Introducing Molecular Electronics*, volume 680 of *Lecture Notes in Physics*, pages 153–181. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.

[105] A. Pecchia and A. Di Carlo. Atomistic theory of transport in organic and inorganic nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 67(8):1497–1561, 2004.

[106] A Pecchia, G Penazzi, L Salvucci, and A Di Carlo. Non-equilibrium green's functions in density functional tight binding: method and applications. *New Journal of Physics*, 10(6):065022, jun 2008.

[107] Leonid V. Keldysh. Diagram technique for nonequilibrium processes. *Soviet Physics JETP*, 20(4):1018–1026, 1965.

[108] Pawel Pomorski, Khorgolkhuu Odbadrakh, Celeste Sagui, and Christopher Roland. Nonequilibrium green's function modeling of the quantum transport of molecular electronic devices. In Jorge M. Seminario, editor, *Molecular and Nano Electronics: Analysis, Design and Simulation*, chapter 7, pages 231–286. Elsevier, Amsterdam, 2007.

[109] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM J. Res. Dev.*, 1(3):223–231, July 1957.

[110] C Caroli, R Combescot, P Nozieres, and D Saint-James. Direct calculation of the tunneling current. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(8):916, jun 1971.

[111] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Phys. Rev. B*, 31:6207–6215, May 1985.

[112] Yigal Meir and Ned S. Wingreen. Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2512–2515, Apr 1992.

[113] Bernhard Grundkötter-Stock, Viktor Bezugly, Jens Kunstmann, Gianaurelio Cuniberti, Thomas Frauenheim, and Thomas A. Niehaus. Scc-dftb parametrization for boron and boranes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(3):1153–1163, March 2012.

[114] Elaheh Mohebbi, Eleonora Pavoni, Luca Pierantoni, Pierluigi Stipa, Andreas Hemmetter, Emiliano Laudadio, and Davide Mencarelli. Towards graphene-based asymmetric diodes: a density functional tight-binding study. *Nanoscale Adv.*, 6:1548–1555, 2024.

[115] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.

[116] Nguyen T. Han, Van K. Dien, Ting Rui Chang, and Ming-Fa Lin. Optical excitations of graphene-like materials: group iii-nitrides. *Nanoscale Advances*, 5(18):5077–5093, August 2023.

[117] Siddharth Ghosh, Manohar Awasthi, Moumita Ghosh, Michael Seibt, and Thomas A Niehaus. Graphene quantum dots with visible light absorption of the carbon core: insights from single-particle spectroscopy and first principles based theory. *2D Materials*, 3(4):041008, oct 2016.

[118] Jeroen Hustings, Robin Bonné, Rob Cornelissen, Filippo Morini, Roland Valcke, Koen Vandewal, and Jean V. Manca. Charge-transfer states in photosynthesis and organic solar cells. *Frontiers in Photonics*, Volume 3 - 2022, 2022.

[119] Xi Chen, Xue Zhang, Xiao Xiao, Zhijia Wang, and Jianzhang Zhao. Recent developments on understanding charge transfer in molecular electron donor-acceptor systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(16):e202216010, 2023.

[120] R. B. Ribeiro and M. T. do N. Varella. Excited state properties of an a–d–a non-fullerene electron acceptor: a lc-td-dftb study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 26:12993–13005, 2024.

[121] Massimiliano Lupo Pasini, Kshitij Mehta, Pilsun Yoo, and Stephan Irle. Two excited-state datasets for quantum chemical uv-vis spectra of organic molecules. *Scientific Data*, 10(1):546, 2023.

[122] F. Plasser. Theodore: A toolbox for a detailed and automated analysis of electronic excited state computations. *The Journal of Chemical Physics*, 152(8):084108, 02 2020.

[123] Md. Mohi Uddin, Mohammad Humaun Kabir, Md. Ashraf Ali, Md. Mukter Hossain, Mayeen Uddin Khandaker, Sumit Mandal, A. Arifutzzaman, and Debnarayan Jana. Graphene-like emerging 2d materials: recent progress, challenges and future outlook. *RSC Adv.*, 13:33336–33375, 2023.

[124] Yu-Chuan Lin, Riccardo Torsi, Rehan Younas, et al. Recent advances in 2d material theory, synthesis, properties, and applications. *ACS Nano*, 17(11):9694–9747, 2023.

[125] H. Cruz-Martínez et al. Recent developments in graphene-based toxic gas sensors: A theoretical overview. *Sensors (Basel)*, 21(6):1992, 2021.

[126] A. Aligayev, F.J. Dominguez-Gutierrez, M. Chourashiya, S. Papanikolaou, and Qing Huang. Computational modeling of ch4 and co2 adsorption on monolayer graphenylene: Implications for optoelectronic properties and hydrogen production. *Diamond and Related Materials*, 147:111336, 2024.

[127] Weiguang Chen, Zhiwen Wang, Yingqi Cui, Zhaohan Li, Yi Li, Xianqi Dai, and Yanan Tang. Graphenylene-supported single-atom (ru and mo) catalysts for co and no oxidations. *New Journal of Chemistry*, 44(36):15733–15741, 2020.

[128] Muhammad Isa Khan, Muhammad Imtiaz Akber, Muhammad Gul, Noor ul ain, Tahir Iqbal, Saleh S. Alarfaji, and Abid Mahmood. Exploring the sensing potential of fe-decorated h-bn toward harmful gases: a dft study. *RSC Adv.*, 14:7040–7051, 2024.

[129] Niwat Promthong, Chanukorn Tabtimsai, Wandee Rakrai, and Banchob Wanno. Transition metal-doped graphene nanoflakes for co and co2 storage and sensing applications: a dft study. *Structural Chemistry*, 31:2237–2247, 2020.

[130] A. Bhardwaj and Others. Recent advances in carbon monoxide detection in industrial applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025.

[131] StatPearls. Carbon monoxide toxicity. `https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK430740/`, 2025. Accessed 2025.

[132] T. Ng and Others. Miniaturized CO_2 gas sensor using 20% scaln-based devices. *ACS Sensors*, 7(6):1234–1240, 2022.

[133] R. Molina and Others. A review on hybrid and flexible CO_2 gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 314:128024, 2020.

[134] Dung Thi Hanh To and Nosang V. Myung. Critical review of hydrogen cyanide (hcn) sensors and their applications. *Sensors and Actuators Reports*, 8:100254, 2024.

[135] Dimitrios K. Papanastasiou, François Bernard, and James B. Burkholder. Atmospheric fate of methyl isocyanate, ch3nco: Oh and cl reaction kinetics and identification of formyl isocyanate, hc(o)nco. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4:1626–1637, 2020.

[136] J. A. Milam-Guerrero and Others. A historical review of nitrous oxide gas-sensing capabilities and challenges. *ACS Sensors*, 7(12):2958–2975, 2022.

[137] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Nitroethane - idlh and toxicity information. `https://www.cdc.gov/niosh/idlh/79243.html`, 2020. Accessed 2025.

[138] National Toxicology Program (NTP). Nitromethane - 15th report on carcinogens. Technical report, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program, 2021. Accessed 2025.

[139] Ning-Ning Ji, Zhi-Qiang Shi, Hai-Liang Hu, and He-Gen Zheng. A triphenylamine-functionalized luminescent sensor for efficient p-nitroaniline detection. *Dalton Transactions*, 47:7222–7228, 2018.

[140] Saba A. Gheni, Mudheher M. Ali, Goh C. Ta, Hannah J. Harbin, and Saad A. Awad. Toxicity, hazards, and safe handling of primary aromatic amines, 2024.

[141] Neil R. Kestner and Jaime E. Combariza. *Basis Set Superposition Errors: Theory and Practice*, pages 99–132. John Wiley Sons, Ltd, 1999.

[142] LISPEM. ColorLab. `https://github.com/LISPEM/ColorLab`, 2022. Accessed: 2025-10-22.

[143] Gabriele Hiller. *Color measurement – the CIE color space*. Book Three of Color Management. Datacolor, Inc., Lawrenceville, NJ, 2023. Text by Gabriele Hiller; Datacolor e-book series.

[144] T Smith and J Guild. The c.i.e. colorimetric standards and their use. *Transactions of the Optical Society*, 33(3):73–134, January 1931.

[145] International Commission on Illumination (CIE). International commission on illumination (cie), colorimetry — part 2: Cie standard illuminants iso/cie 11664-2:2022(e), 2022., 2022.

[146] Qingqing Luo, Shaoqian Yin, Xiaoxin Sun, Yanan Tang, Zhen Feng, and Xianqi Dai. Density functional theory study on the adsorption properties of so2 gas on graphene, n, ti, and n–ti doped graphene. *Micro and Nanostructures*, 171:207401, 2022.

[147] Kyung-Hwan Jin, Wei Jiang, Gurjyot Sethi, and Feng Liu. Topological quantum devices: a review. *Nanoscale*, 15(31):12787–12817, 2023.

[148] Q. Cai, J. Ye, B. Jahannia, H. Wang, C. Patil, R. A. F. Redoy, A. Sidam, S. Sameer, S. Aljohani, M. Umer, A. Alsulami, E. Shibli, B. Arkook, Y. Al-Hadeethi, H. Dalir, and E. Heidari. Comprehensive study and design of graphene transistor. *Micromachines*, 15(3):406, 2024.

[149] Hsiang-Wei Lu, Alexander A. Kane, Jonathan Parkinson, Yingning Gao, Reza Hajian, Michael Heltzen, Brett Goldsmith, and Kiana Aran. The promise of graphene-based transistors for democratizing multiomics studies. *Biosensors and Bioelectronics*, 195:113605, 2022.

[150] S. Das Sarma, Shaffique Adam, E. H. Hwang, and Enrico Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 83:407–470, May 2011.

[151] Steven H. Simon. *Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press, 2013.

[152] Ashwati Krishnan. Understanding current-voltage curves of non-linear devices, January 2017.

[153] GeeksforGeeks. Bipolar junction transistor (bjt), 2025.

[154] James Paul Ahrens and Berk Geveci. Paraview: An end-user tool for large-data visualization. In *The Visualization Handbook*, 2005.

[155] T N Todorov, G A D Briggs, and A P Sutton. Elastic quantum transport through small structures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(15):2389, apr 1993.

[156] Mads Brandbyge, José-Luis Mozos, Pablo Ordejón, Jeremy Taylor, and Kurt Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys. Rev. B*, 65:165401, Mar 2002.

[157] Nick Papior, Nicolás Lorente, Thomas Frederiksen, Alberto García, and Mads Brandbyge. Improvements on non-equilibrium and transport green function techniques: The next-generation transiesta. *Computer Physics Communications*, 212:8–24, 2017.

APÊNDICE A

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À TESE

Este apêndice reúne os trabalhos científicos diretamente relacionados aos resultados apresentados nesta tese. São incluídos tanto artigos já publicados quanto manuscritos em preparação, com o objetivo de documentar a produção decorrente do desenvolvimento deste trabalho.

A.1 Artigos publicados

A.1.1 Artigo I

Este apêndice apresenta a versão publicada do artigo que originou parte dos resultados discutidos no Capítulo 3.

ACS OMEGA

Open Access

This article is licensed under CC-BY 4.0

http://pubs.acs.org/journal/acsodf

Article

Graphenylene Nanoflakes: A Promising Platform for Toxic Gas Detection

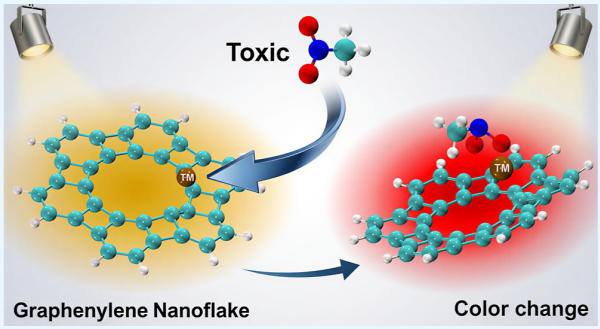
Gabriel H. Batista,* Ricardo Paupitz,* and Thomas Niehaus*

Cite This: *ACS Omega* 2026, 11, 32741−32750

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Gas monitoring, especially for toxic gases, is essential for various applications, including environmental pollution detection, industrial process control, and safety systems. In this regard, two-dimensional (2D) materials have attracted significant interest due to their unique electronic and structural properties, which can be tailored to enhance interactions with the target molecules. In this context, graphenylene nanoflakes, a porous 2D material, emerge as promising candidates due to their unique hexagonal network structure and tunable electronic properties. In this study, we use a Density Functional Theory based method to investigate theoretically the adsorption of various analytes, including some toxic gases, on graphenylene nanoflakes functionalized with transition metals (TMs). Our goal is to evaluate the adsorption capabilities of these graphenylene-based systems and how this adsorption affects the optical absorption spectrum, enabling the material to function as a gas sensor. Our results indicate that the adsorption energies of the selected analytes are significantly higher than those observed in TM-doped graphene flakes, suggesting stronger interactions. Furthermore, in certain cases, the adsorptions led to noticeable changes in the optical absorption spectra, paving the way for gas detection based on such effect. These findings can contribute to the development of new graphenylene-based sensing platforms with enhanced sensitivity and selectivity.



Downloaded via 191.255.5.101 on July 7, 2026 at 11:23:50 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

INTRODUCTION

In the context of a complex and technologically diverse society, the exploration of novel materials and the search for new fabrication methods is always relevant. An undesired side effect is the production of hazardous materials that can be produced as a result of industrial chemical processes or as unexpected contamination. In this sense, detecting toxic gases is crucial for instance in environmental monitoring, industrial safety, and public health protection. Development of high-performance gas sensors can be of major importance and the demand for sensitive, selective, and rapid-response gas sensors is increasing.[1−3]

Two-dimensional (2D) materials have garnered substantial attention due to their unique mechanical, electronic and optical properties. This class of material has also been considered of great value due to a diverse set of chemical functionalization options that can alter their physicochemical properties, which can be highly beneficial for gas-sensing platforms.[2,4] Since the pioneering isolation of graphene, a variety of graphene-like 2D materials - such as transition-metal dichalcogenides, hexagonal boron nitride, graphynes, biphenylene networks and, more recently, graphenylene, have emerged as next-generation candidates for nanoscale sensor applications.[4]

This study focuses on graphenylene, a recently synthesized[5] porous two-dimensional material which is composed of sp^2-hybridized carbon atoms arranged in a regular lattice. Its structure has the same architecture as graphene, represented in Figure 1a, however, in this case the repeating unit is composed of biphenylene molecules. This combination results in a 2-dimensional material with periodic four-, six-, and 12-membered units, as illustrated in Figure 1b. This geometry features the symmetry of the *P6/mmm* space group and its central dodecagonal nanopore has a diameter of 5.47 Å.[6] In contrast to established 2D sensing materials such as graphene and molybdenum disulfide (MoS_2),[7−9] which predominantly operate via chemiresistive mechanisms, graphenylene offers a promising platform for optical sensing owing to its intrinsic porosity and discrete electronic states. Its pores act as natural anchoring sites for transition metal atoms, effectively preventing their aggregation. In graphene, by contrast, defect engineering is typically required to achieve similar stabilization.[10]

Received: February 12, 2026
Revised: April 22, 2026
Accepted: May 8, 2026
Published: May 23, 2026



ACS Publications

© 2026 The Authors. Published by American Chemical Society

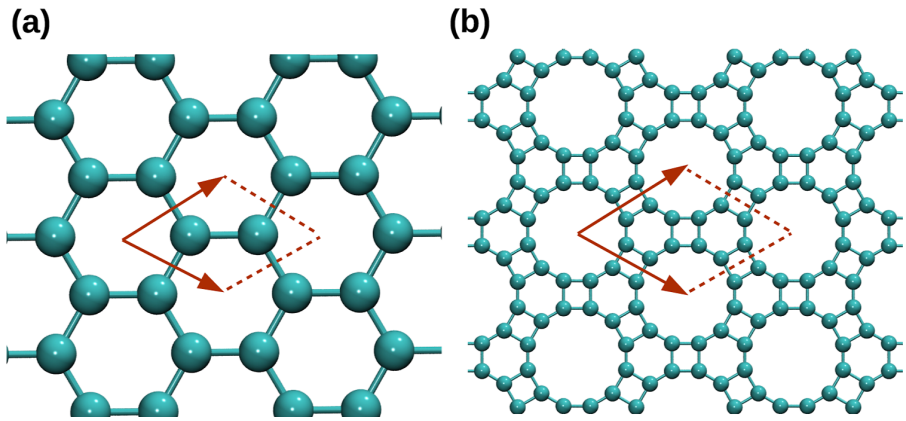


Figure 1. Representation of the unit cells of (a) graphene and (b) graphenylene.

Beyond its unique lattice topology, theoretical and computational studies confirm that graphenylene-based nanoflakes possess robust mechanical stability, tunable electronic band structures, and promising adsorption characteristics when compared to traditional carbon materials and other two-dimensional systems.[11−13] These characteristics have motivated several applications. In the field of energy storage, graphenylene has been investigated for Li[14] and Na−ion batteries,[15] as well as for hydrogen storage.[16] In catalysis, it has been demonstrated that Ru- and Mo-supported graphenylene can promote CO and NO oxidation,[17] while the adsorption of transition metals such as Mn, Co, Ni, Pt, and Pd can further enhance its catalytic performance.[18,19]

Considering the influence of transition-metal functionalization on the properties of graphenylene, in the present study we investigate whether these modifications can also enhance its ability to detect certain compounds of interest. For this end, the investigation includes known toxic gases, such as carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2), hydrogen cyanide (HCN), methyl isocyanate (CH_3NCO), nitrous oxide (N_2O), nitroethane ($C_2H_5NO_2$) and nitromethane (CH_3NO_2). Two larger molecules which pose significant health or environmental risks were also considered, namely triphenylamine ($(C_6H_5)_3N$), and lysergic acid diethylamide ($C_{20}H_{25}N_3O$, LSD). CO is a colorless, odorless toxic gas responsible for numerous poisoning incidents worldwide.[20,21] CO_2, although less toxic, is a major greenhouse gas with sensors widely studied for environmental monitoring.[22,23] HCN is a highly toxic gas with industrial relevance and one example of gas whose detection can be achieved using electrochemical sensors.[24] CH_3NCO is a toxic compound generated from agricultural activities, industrial sources and biomass burning emissions[25] for instance. N_2O is a potent greenhouse gas, mainly emitted from soil management, requiring sensitive sensors for effective environmental monitoring.[26] Nitroethane and nitromethane are volatile organic compounds with suspected toxicity and use in industrial processes.[27,28] Triphenylamine is a colorless crystalline organic compound used in functional materials and sensing applications. It exhibits moderate toxicity and may cause irritation to the skin, eyes, and respiratory system upon exposure.[29,30] LSD, although not a gas, was included as a test molecule for its complex structure and typical challenge in detection applications. These compounds have been widely investigated in gas sensing and broader molecular sensing applications due to their importance in health, safety, and environmental contexts.[31,32] The selected set provides a broad range of chemical functionalities and toxicities to assess the performance and selectivity of the functionalized graphenylene nanoflakes.

Although not all investigated species are gaseous under typical sensing conditions, for simplicity we hereafter use the term "gases" in a broader sense to refer collectively to all target molecules considered in this work.

Inspired by advances in related two-dimensional systems, such as graphene and hBN, where transition-metal functionalization significantly enhances the adsorption energy of gas molecules,[33,34] we explore whether similar effects arise in graphenylene. Here, we present a theoretical investigation based on density functional tight-binding (DFTB) calculations to analyze the adsorption of various molecules—including toxic gases—on transition-metal-functionalized graphenylene nanoflakes, with particular emphasis on how these interactions modify their optical absorption spectrum. By correlating adsorption behavior with optical response, our results highlight the potential of graphenylene nanoflakes as effective platforms for gas detection, paving the way for the development of next-generation optical gas sensors with enhanced sensitivity and selectivity.

METHODOLOGY AND COMPUTATIONAL DETAILS

The Density Functional based Tight Binding (DFTB) method[35] was employed for geometry optimizations and adsorption energy calculations. DFTB is an approximate quantum mechanical approach derived from density functional theory (DFT),[36,37] where the total energy is expanded in terms of charge density fluctuations using precomputed integrals. This approximation reduces the computational cost while retaining the essential features of the electronic structure, making it suitable for the simulation of large-scale molecular and material systems.

DFTB preserves most of DFT's strengths, but some of its limitations are also inherited. One example is the fact that it remains suitable for ground-state properties, but is inaccurate when applied to the description of excited states.[38] In this context, taking into account that our interest is to study the absorption spectra of several molecular systems, the use of time dependent-DFT(TD-DFT) methods is necessary. Excited-state properties and optical absorption spectra were evaluated using the linear-response time-dependent DFTB (TD-DFTB).[38,39] The formalism is based on the approach proposed by Casida for solving the random phase approximation (RPA) equations.[39] In

https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01694
ACS Omega 2026, 11, 32741−32750

ACS Omega http://pubs.acs.org/journal/acsodf Article

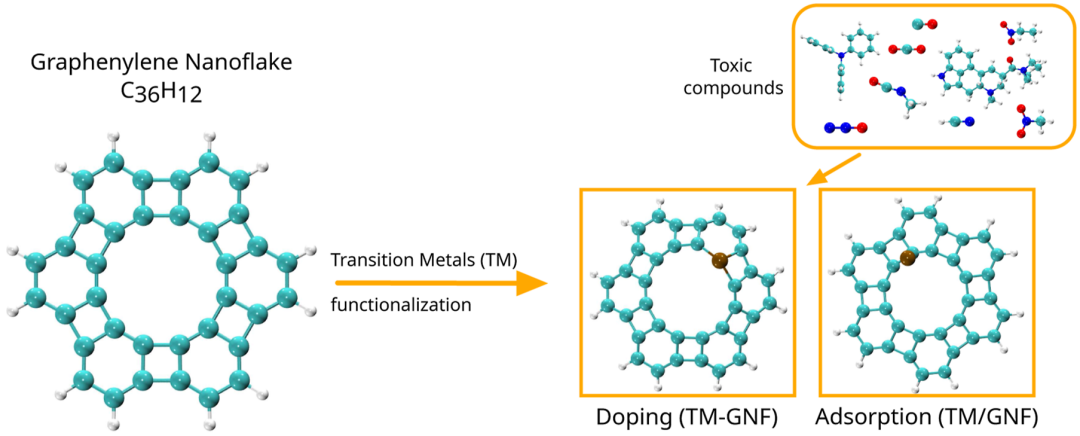


Figure 2. Schematic representation of the graphenylene nanoflake (GNF) and two functionalization schemes: transition metal doping (TM-GNF) and transition metal adsorption (TM/GNF), both followed by gas adsorption. The upper inset illustrates a selection of gases (some of them toxic) studied in this work.

the linear response regime, perturbation theory can be employed to describe spectroscopic properties. Considering weak fields as the external perturbation on the system, the most important function to be examined is the susceptibility χ which, in the frequency domain can be written as a Dyson-like equation[39]

$$\chi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \chi_{\mathrm{KS}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') + \int d^3r_1 \int d^3r_2 \chi_{\mathrm{KS}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_1', \omega)\left\{\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} + f_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \omega)\right\}\chi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}', \omega), \tag{1}$$

where f_{xc} is the exchange−correlation kernel and χ_{KS} is the analog of the susceptibility for the ground-state Kohn−Sham system (for more details see the discussion in Chapter 1 of Marques et al.[39]). This susceptibility presents poles for the transition frequencies of the system which are directly related with the optical absorption peaks. In order to determine the poles corresponding to singlet excited states of the system it is necessary to solve the eigenvalue equation

$$\sum_{q'} R_{qq'}F_{q'} = \Omega^2 F_q \tag{2}$$

where $R_{qq'} = \omega_q^2\delta_{qq'} + 4\sqrt{\omega_q\omega_{q'}}K_{qq'}$, while the coupling matrix K is defined as

$$K_{qq'} = \int d^3r \int d^3r' \xi_q^*(\boldsymbol{r}) f_{\mathrm{Hxc}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\xi_{q'}(\boldsymbol{r}') \tag{3}$$

with the Hartree exchange−correlation kernel defined as

$$f_{\mathrm{Hxc}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + f_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \tag{4}$$

here the index q corresponds to a transition between occupied (i) and virtual (a) molecular orbitals $\psi(\boldsymbol{r})$ and $\xi_q(\boldsymbol{r}) = \psi_i(\boldsymbol{r})\psi_a(\boldsymbol{r})$. The application of this approach in the context of DFTB considering the Mulliken approximation, allows the simplification of the coupling matrix K and the solution for the excited states energies as well as the eigenvectors F, which are used to calculate the oscillator strength for transition I[38] according to

$$f_I = \frac{4}{3}\Omega_I \sum_{k=x,y,z}\left|\sum_{ia}\sum_{\mathrm{A}} \boldsymbol{R}_{\mathrm{A,k}} q_{\mathrm{A}}^{ia}\sqrt{\frac{\omega_{ia}}{\Omega_I}}F_{ia}^I\right|^2 \tag{5}$$

which enable the construction of absorption spectra. Here, $\boldsymbol{R}_{\mathrm{A,k}}$ denotes atomic positions, q_{A}^{ia} are transition charges and ω_{ia} is the energy difference between orbitals a and i. Further details of the formalism are provided in refs 38 and 40.

The TD-DFTB approach preserves the essential physics of TD-DFT providing reliable excitation trends and valuable insight into charge redistribution and optical response in nanostructured systems.[41−46]

Beyond the quantitative analysis of absorption spectra, an additional postprocessing step was implemented to translate the calculated optical responses into visually perceivable colors, enabling intuitive interpretation of spectral variations upon gas adsorption. For each optical absorption spectrum obtained in our calculations, we used a homemade python code to carry a standard colorimetric transformation pipeline as described elsewhere[47,48] in order to obtain an estimated perceivable color for the human eye.

The conversion follows a well-defined sequence of transformations from the absorption domain to the sRGB color space. First, the transmittance spectrum was computed as $T(\lambda) = 1 - A(\lambda)$, where $A(\lambda)$ is the normalized absorbance obtained from TD-DFTB calculations. The transmittance was then weighted by the CIE 1931[49] color matching functions ($\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$) and the spectral power distribution of the D65 illuminant[50] $S(\lambda)$ to yield the CIE tristimulus values

$$X = \int_\lambda \bar{x}(\lambda)T(\lambda)S(\lambda)\mathrm{d}\lambda, \tag{6}$$

$$Y = \int_\lambda \bar{y}(\lambda)T(\lambda)S(\lambda)\mathrm{d}\lambda, \tag{7}$$

$$Z = \int_\lambda \bar{z}(\lambda)T(\lambda)S(\lambda)\mathrm{d}\lambda, \tag{8}$$

where the integration is performed over the visible range (380−780 nm, 1.6−3.1 eV). These values represent the spectral color stimulus in the CIE XYZ space. The resulting XYZ coordinates were then converted to linear RGB components through standard linear and gamma corrections, enabling visualization

https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01694
ACS Omega 2026, 11, 32741−32750

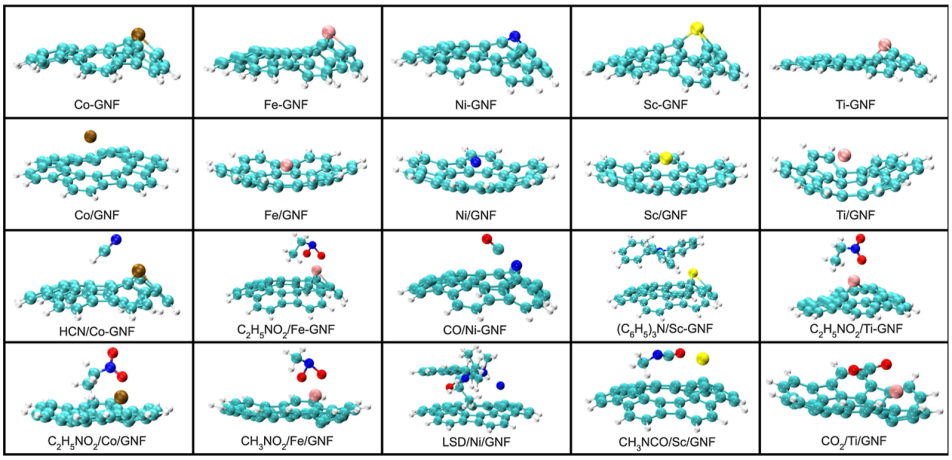


Figure 3. Optimized geometries of functionalized GNFs: substitutional doping with Co, Fe, Ni, Sc, and Ti (row 1); Co/, Fe/, Ni/, Sc/, and Ti/ adatoms (row 2); and representative lowest-energy configurations for some complexes (rows 3−4). Carbon in cyan, hydrogen in white, metals and molecular atoms highlighted by color.

of each configuration's color. This procedure allows direct visual comparison of optical modifications induced by molecular adsorption, providing an intuitive representation of the system's photoresponse. While this procedure allows for a direct visual comparison of optical modifications, it should be interpreted as a qualitative representation rather than a definitive prediction of physical appearance. This mapping is inherently sensitive to the predictive accuracy of the underlying TD-DFTB calculations, as minor shifts in excitation energies can lead to non-negligible variations in the rendered sRGB hue. Furthermore, this idealized model assumes a standard D65 illuminant and neglects complex experimental variables, such as sample concentration, size dispersion, and scattering effects, that would influence the perceived color of a physical sample in a laboratory setting.

DFTB and TD-DFTB calculations were carried out using the DFTB+ code,[46] within the self-consistent charge (SCC-DFTB) formalism and a convergence threshold of 1×10^{-6} a.u. for Mulliken charge fluctuations. The Slater−Koster parameter sets TRANS3D[51] and MIO[52] were employed, considering collinear spin polarization. To determine the number of unpaired electrons in each functionalized system, we tested different total spin values—from 0 to 5 unpaired electrons—since transition metals can exhibit multiple spin states. For each case, the configuration with the lowest total energy was selected. The resulting spin values were then adopted for all molecule-adsorbed systems, as the adsorbates considered are diamagnetic and therefore do not introduce additional unpaired electrons.

Dispersion corrections were included via UFF-based Lennard−Jones terms, and all geometry optimizations and SCF cycles followed standard DFTB+ settings. The number of excited states was chosen to cover the spectral range of 1.6−3.1 eV, typically from a few hundred for small systems to over 600 for the largest ones, ensuring spectral convergence.

The graphenylene nanoflake (GNF) was modeled as the smallest cluster preserving the intrinsic symmetry of graphenylene, namely the hydrogen-passivated hexagonal molecule $C_{36}H_{12}$ represented in Figure 2. This small cluster size was chosen in order to maintain a manageable computational cost during our simulations.

As indicated in Figure 2, we distinguish two different functionalization schemes: substitutional doping (TM-GNF), in which one carbon atom is replaced by a transition-metal atom (Co, Fe, Ni, Sc, or Ti), and metal adsorption (TM/GNF), in which the metal atom is adsorbed on the nanoflake surface without lattice substitution. For the doping case, different substitutional sites were considered. For the adsorption case, the metal atom was initially placed about 3 Å above different trial sites (center, hexagonal ring, square ring, and edge), followed by full structural relaxation. The lowest-energy configuration was then selected in each case.

A set of toxic and environmentally relevant compounds was adsorbed onto these functionalized graphenylene nanoflakes to evaluate their sensing potential. The selected compounds—CO, CO_2, HCN, CH_3NCO, N_2O, $C_2H_5NO_2$, CH_3NO_2, triphenylamine ($(C_6H_5)_3N$), and LSD ($C_{20}H_{25}N_3O$)—span a wide range of chemical functionalities and toxicities. This selection provides a broad testing ground for evaluating the performance and selectivity of the TM-functionalized graphenylene nanoflakes.

To validate the DFTB parametrization, complementary DFT calculations were carried out on small a graphene nanoflake—coronene—using the NWChem package.[53] The comparison shows that DFTB tends to overestimate the adsorption energy compared to DFT, with deviations typically ranging from ≈0.3 to 0.7 eV. For the Ni−O case, a deviation from this trend was observed, consistent with the known limitations of standard DFTB parametrizations for such interactions.[54] Computational details and validation results are provided in Section S1 of the Supporting Information.

The adsorption energies (E_{ads}) of gas molecules on pristine, doped(TM−GNF), and adsorbed(TM/GNF) graphenylene nanoflakes were calculated using eqs 9−11

$$E_{ads} = E_{gas/GNF} - E_{GNF} - E_{gas}, \quad (9)$$

$$E_{ads} = E_{gas/TM-GNF} - E_{TM-GNF} - E_{gas}, \quad (10)$$

$$E_{ads} = E_{gas/TM/GNF} - E_{TM/GNF} - E_{gas}. \quad (11)$$

Here, $E_{gas/GNF}$, $E_{gas/TM-GNF}$, and $E_{gas/TM/GNF}$ represent the total energies of the gas molecule adsorbed on the pristine, TM−GNF, and TM/GNF systems, respectively. E_{GNF}, E_{TM-GNF}, $E_{TM/GNF}$, and E_{gas} correspond to the total energies of the pristine GNF, TM−GNF complex, TM/GNF complex, and isolated gas molecule. Negative E_{ads} values indicate energetically favorable adsorption processes.

https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01694
ACS Omega 2026, 11, 32741−32750

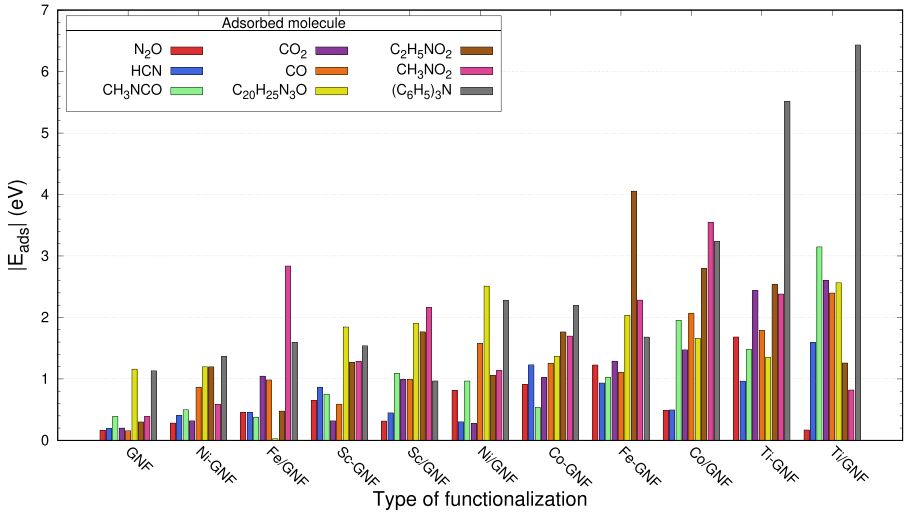


Figure 4. Absolute values of adsorption energies ($|E_{ads}|$) for different gas molecules adsorbed on pristine and transition-metal-modified graphenylene nanoflakes. Bars are grouped by GNF functionalization type, while the values correspond to the lowest-energy configuration for each case. Numerical values of adsorption energies are provided in Table S2 of the Supporting Information.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows optimized structures of GNFs doped with Co, Fe, Ni, Sc, and Ti (first row) and of GNFs adsorbed with Co/, Fe/, Ni/, Sc/, and Ti/ (second row). In both cases, functionalization induces out-of-plane distortions on the flake. Upon doping, the replacement of a carbon atom with a transition metal, which has a larger covalent radius, elongates C−TM bonds and breaks the local sp2 symmetry, driving structural rearrangements to minimize the total energy. For adsorption, the distortion may arise from noncovalent interactions or from more localized effects, depending on the position and coordination environment of the transition metal on the flake.

Rows 3 and 4 of Figure 3 compile lowest-energy geometries for representative complexes. The complete set is provided in Figure S2 of the Supporting Information. In most cases, molecular adsorption adds small extra distortions and changes some bond lengths and coordination angles around the metal center. In some complexes—such as LSD/Ni/GNF, CH_3NCO/Sc/GNF, and CH_3NO_2/Fe/GNF—the adsorbed molecule drives a relocation of the TM on the GNF, forming a more stable TM-molecule complex that the initial anchoring site on the flake.

Figure 4 shows E_{ads} for various molecules on GNF under different functionalization modes, as described above. In general, functionalization significantly increases the absolute value of the adsorption energies for most of the molecules analyzed, compared to pristine GNF. This indicates a greater affinity of these modified surfaces for the adsorbed species. Among the metals studied, titanium stands out consistently, especially in the Ti/GNF arrangement, exhibiting the highest $|E_{ads}|$ values for most cases. This highlights its potential for applications requiring strong chemical interaction, such as sensors, selective chemical capture, and heterogeneous catalysis.[55,56]

Large organic molecules such as $C_{20}H_{25}N_3O$ and $(C_6H_5)_3N$ showed particularly favorable adsorption on Ti- and Ni-decorated surfaces. For example, $C_{20}H_{25}N_3O$/Ti/GNF has E_{ads} = −2.5633 eV, for $C_{20}H_{25}N_3O$/Ni/GNF the value is −2.5095 eV, and for $(C_6H_5)_3N$/Ti/GNF E_{ads} = −6.4320 eV. In the latter case, the extremely high value can be attributed to the increased contact surface area and the possibility of multiple π-metal interactions between the molecule and the TM.

When comparing different GNF modification strategies, it is observed that, for several molecules, the Metal/GNF configuration outperforms the metal-GNF in terms of interaction strength. For example, CH_3NO_2/Co-GNF: −1.6968 eV > CH_3NO_2/Co/GNF: −3.5467 eV, and CH_3NCO/Ti-GNF: −1.4801 eV > CH_3NCO/Ti/GNF: −3.1474 eV. These cases suggest that the simultaneous presence of the molecule and a metal as a decorated species on pristine GNF can produce stronger chemical interactions and can promote electronic redistribution.

The results shown in Figure 4 and table S2 suggest titanium—particularly in the Ti/GNF configuration—as the most promising transition metal for applications that require strong molecule−surface interactions. Such strong adsorption, however, may be less suitable for other applications, such as reusable sensors, where a balance between binding strength and ease of desorption is necessary. In cases where chemisorption energies exceed several eV, overcoming the energy barrier typically requires external stimuli, such as thermal annealing or photoregeneration, to recover the active surface. Conversely, these high affinities are advantageous for "one-off" or dosimetric sensors, particularly in toxic gas detection where irreversible binding ensures the permanent capture of hazardous species and a stable signal. In this respect, our results indicate the possibility of chemical selectivity controlled by the choice of dopant.

Likewise, recent studies on Fe-decorated h-BN and Ti-/N−Ti-doped graphene reported enhanced adsorption after transition-metal functionalization, with strong hybridization effects in the former case and stable chemisorption of SO_2 in the latter, supporting our conclusion that transition-metal functionalization substantially strengthens molecule−surface interactions, particularly for Ti-based systems.[33,56]

Time-dependent DFTB (TD-DFTB) calculations were performed to obtain the optical absorption spectra of the different molecule−GNF complexes functionalized with transition metals. The enhancement in the chemical reactivity of

https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01694
ACS Omega 2026, 11, 32741−32750

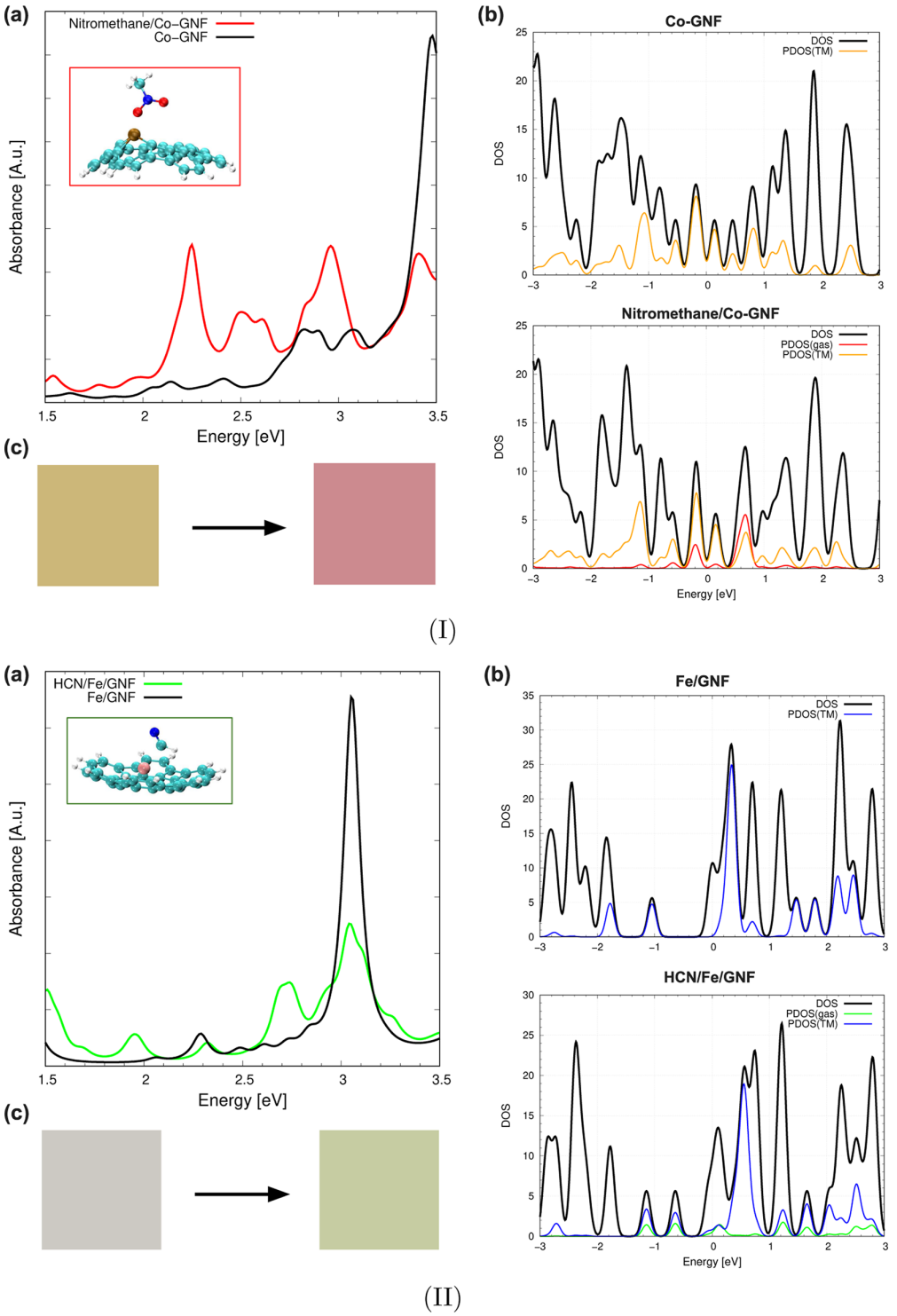


Figure 5. Changes in optical and electronic properties due to gas adsorption in graphenylene nanoflakes functionalized with transition metals. (a) Absorption spectra for Co-GNF (I) and Fe/GNF (II) before (black) and after (red/green) molecule adsorption, revealing clear spectral shifts. Insets show the optimized configurations. (b) Total and projected DOS illustrating adsorption-induced modifications in the electronic structure. (c) Resulting color changes as predicted by the application of the protocol explained in the Methodology Section, evidencing the potential for optical gas detection.

GNFs after TM functionalization leads to noticeable modifications in their optical absorption spectra, as shown in panels (a) of Figure 5I and II.

These spectral changes arise from the strong contribution of molecular orbitals associated with the adsorbed gases to the states near the Fermi level (normalized at 0 eV), as shown in the

https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01694
ACS Omega 2026, 11, 32741−32750

ACS Omega http://pubs.acs.org/journal/acsodf Article

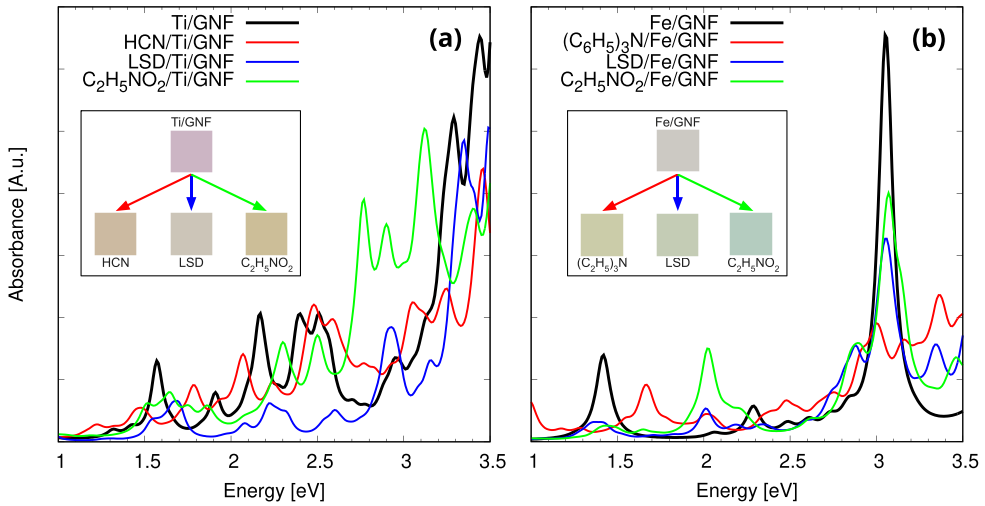


Figure 6. Optical absorption spectra of Ti/GNF and Fe/GNF before and after adsorption of selected molecules in the UV−vis range. Black denotes the TM/GNF, while red/green/blue correspond to the adsorbates listed in each panel, and insets summarize the qualitative color response. (a) Ti/GNF with HCN (red), LSD (green), and nitromethane $C_2H_5NO_2$ (blue); and (b) Fe/GNF with $(C_6H_5)_3N$ (red), LSD (green), and nitromethane $C_2H_5NO_2$ (blue). Both show adsorption-induced shifts in peak energies and intensities.

Table 1. Condensed Information Regarding Each System Discussed in the Text Considering Adsorption Strength, Optical Response, Plausible Applications and Possible Limitations for Practical Use

system	adsorption strength	optical response	possible applications	limitation
Co-GNF, Co/GNF	moderate to high; Co/GNF can be much stronger than Co-GNF in some cases (e.g., CH_3NO_2).	clear spectral and color changes in representative cases.	selective sensing and optical detection.	less consistent than Ti-based systems.
Fe-GNF, Fe/GNF	moderate to high, depending on the adsorbate.	pronounced color and spectral changes in representative cases.	selective sensing and optical detection.	adsorption strength weaker than Ti/GNF in general.
Ni-GNF, Ni/GNF	high for some systems, especially larger molecules.	weak color response.	adsorption for larger molecules.	weak response in the representative cases.
Sc-GNF, Sc/GNF	intermediate, case-dependent.	weak spectral changes and subtle color change in CH_3NO_2/Sc-GNF.	case-specific sensing and potentially reversible detection.	weak spectral changes; metal relocation may occur in some complexes.
Ti-GNF, Ti/GNF	highest overall; Ti/GNF gives the strongest adsorption for most molecules.	strong spectral changes in representative cases.	selective chemical capture, dosimetric sensing.	very strong binding may hinder reversibility in reusable sensors.

density of states (DOS) plots in panels (b) of the same figures. In general, transitions involving electronic states close to the Fermi level tend to dominate the optical response, so even small perturbations in this region can lead to significant spectral shifts and intensity variations. In particular, the projected DOS (PDOS) indicates hybridization between the TM *d* orbitals and the molecular states, which modifies the energies and symmetries of the frontier orbitals. Consequently, we observe a substantial reorganization of the excited states, with new excitations exhibiting different oscillator strengths and energies, leading to the spectral shifts and intensity redistribution seen in the calculated absorption spectra in panels (a).

Such adsorption-induced variations in the absorption spectrum can manifest as visible color changes. Based on the color perception calculations described in the Methodology section, some systems exhibit clear color shifts upon gas adsorption. In Figure 5I, for instance, the Co−GNF complex shows a golden-like hue before adsorption, which turns reddish after nitromethane adsorption. This qualitative color change is consistent with the redshift and intensity enhancement observed in the absorption spectrum. Similarly, for Fe/GNF in Figure 5II, the color changes from beige/salmon to greenish upon HCN adsorption, reflecting the modification of its electronic transitions.

Other TM/GNF systems also display adsorption-dependent color variations, as illustrated in Figure 6. For Ti/GNF (a), adsorption of HCN, LSD, and nitromethane produces distinct spectral responses, with attenuation and shifts of several peaks. Notably, the attenuation of the black curve peak by approximately 1.6 eV in the other complexes causes the loss of the reddish color of Ti/GNF without adsorption. In Fe/GNF (b), the presence of $(C_6H_5)_3N$, LSD, or $C_2H_5NO_2$ molecules similarly alters the optical intensity and peak positions, resulting in a greenish character. Further comparisons for other TM/molecule combinations are provided in Section S4 of the Supporting Information.

These results indicate that TM-functionalized GNFs may exhibit characteristic optical fingerprints that vary with the nature of the adsorbed molecule. The interaction between the transition metal and the adsorbates modifies the local electronic environment, leading to measurable changes in the visible absorption spectrum. Although these findings are theoretical, they suggest that adsorption-induced optical responses could, in principle, be used for gas detection, where even small shifts in the spectra or color might signal the presence of specific molecules.

To evaluate whether the adsorption-induced optical responses persist at larger scales, we performed tests on a substantially bigger flake (GNF2, $C_{144}H_{24}$) functionalized with

https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01694
ACS Omega 2026, 11, 32741−32750

Ti (see Section S5 of the Supporting Information). Although gas adsorption still modifies the density of states near the Fermi level, the corresponding changes in the absorption spectrum become much less pronounced, likely due to the significantly higher density of states in GNF2. Even multiple adsorption sites (7 Ti + 7 molecules) resulted in only minor spectral variations. This indicates that the pronounced color changes observed throughout this work are rooted in the discrete low-energy excited states characteristic of the TM-GNF combinations studied here, which amplify the optical response to local interactions.

To provide a clearer overview of the main results, a summary is presented below (Table 1). It highlights the general adsorption strength, optical response, possible applications, and main limitations of each TM-functionalized GNF system discussed in this work.

CONCLUSIONS

In this work, we carried out a theoretical investigation of gas adsorption on transition-metal-functionalized graphenylene nanoflakes using DFTB and TD-DFTB approaches. Our results reveal that functionalization with transition metals significantly enhances the adsorption energy compared to pristine graphenylene, indicating higher surface reactivity and improved affinity toward various gas molecules.

Among the studied metals, titanium stands out as the most promising functionalization, especially in the Ti/GNF configuration, which exhibited the strongest adsorption energies for most adsorbates. This identifies Ti-based systems as particularly attractive for applications requiring strong adsorption, selective chemical capture, and dosimetric sensing, although such strong binding may be less favorable for reusable sensors.

The results also indicate that the sensing performance depends on both the selected metal and the type of molecule adsorbed, revealing a clear possibility of chemical selectivity controlled by dopant choice. In addition, for several molecules, the adsorbed-metal configuration was found to yield stronger interactions than substitutional doping, showing that the functionalization strategy itself is an important parameter for tuning adsorption behavior.

From the optical point of view, some systems exhibited especially clear and potentially useful color changes upon adsorption. In particular, Co-GNF changes from a golden-like hue to a reddish color after nitromethane adsorption, while Fe/GNF changes from beige-salmon to greenish upon HCN adsorption.

These optical effects should be observable in experiments on small nanoflakes, and such flakes could potentially be assembled into thin films for nanoscale optical sensing. Detecting the effects in larger systems may be more challenging. In any case, we hope that the present work provides a useful basis for higher-level theoretical studies and for planning experiments on graphenylene-based gas sensors.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.6c01694.

DFT validation for DFTB's predictions, geometries of the full set of optimized structures, adsorption energies, additional examples of adsorption-induced color changes and finite size effects (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Gabriel H. Batista − *Physics Department, São Paulo State University - UNESP, Rio Claro, São Paulo 13506-900, Brazil*; Email: gabriel.batista@unesp.br

Ricardo Paupitz − *Physics Department, São Paulo State University - UNESP, Rio Claro, São Paulo 13506-900, Brazil*; orcid.org/0000-0003-1254-6353; Email: ricardo.paupitz@unesp.br

Thomas Niehaus − *Institut Lumiere Matière (iLM), UMR 5306, CNRS, Universite Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne 69622, France*; orcid.org/0000-0001-9576-7658; Email: thomas.niehaus@univ-lyon1.fr

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsomega.6c01694

Funding

The Article Processing Charge for the publication of this research was funded by the Coordenacao de Aperfeicoamento de Pessoal de Nivel Superior (CAPES), Brazil (ROR identifier: 00x0ma614).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

R.P. acknowledges Fapesp for financial support through grant #2021/14977-2 and CNPq for grant #313592/2023-3. G.B. acknowledges Capes for PDSE grant #88881.933743/2024-01. This work used resources of the "Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP)."

REFERENCES

(1) Shanmugam, V.; Mensah, R. A.; Babu, K.; Gawusu, S.; Chanda, A.; Tu, Y.; Neisiany, R. E.; Försth, M.; Sas, G.; Das, O. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials. *Part. Part. Syst. Charact.* **2022**, *39*, 2200031.

(2) Lin, Y.-C.; et al. Recent Advances in 2D Material Theory, Synthesis, Properties, and Applications. *ACS Nano* **2023**, *17*, 9694−9747.

(3) Panigrahi, P. K.; Chandu, B.; Puvvada, N. Recent Advances in Nanostructured Materials for Application as Gas Sensors. *ACS Omega* **2024**, *9*, 3092−3122.

(4) Uddin, M. M.; Kabir, M. H.; Ali, M. A.; Hossain, M. M.; Khandaker, M. U.; Mandal, S.; Arifutzzaman, A.; Jana, D. Graphene-like emerging 2D materials: recent progress, challenges and future outlook. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 33336−33375.

(5) Du, Q.-S.; Tang, P.-D.; Huang, H.-L.; Du, F.-L.; Huang, K.; Xie, N.-Z.; Long, S.-Y.; Li, Y.-M.; Qiu, J.-S.; Huang, R.-B. A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1, 3, 5-trihydroxybenzene. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 40796.

(6) Fabris, G.; Marana, N.; Longo, E.; Sambrano, J. Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride. *J. Solid State Chem.* **2018**, *258*, 247−255.

(7) Wang, T.; Huang, D.; Yang, Z.; Xu, S.; He, G.; Li, X.; Hu, N.; Yin, G.; He, D.; Zhang, L. A review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications. *Nano-Micro Lett.* **2016**, *8*, 95−119.

(8) Ai, W.; Kou, L.; Hu, X.; Wang, Y.; Krasheninnikov, A. V.; Sun, L.; Shen, X. Enhanced sensitivity of MoSe2 monolayer for gas adsorption induced by electric field. *J. Phys. Condens. Matter* **2019**, *31*, 445301.

(9) Donarelli, M.; Ottaviano, L. 2D materials for gas sensing applications: a review on graphene oxide, MoS2, WS2 and phosphorene. *Sensors* **2018**, *18*, 3638.

(10) Cottom, J.; Cai, Q.; Olsson, E. Vacancy enhanced Li, Na, and K clustering on graphene. *Sustainable Energy Fuels* **2025**, *9*, 2813−2826.
(11) Aligayev, A.; Dominguez-Gutierrez, F.; Chourashiya, M.; Papanikolaou, S.; Huang, Q. Computational modeling of CH4 and CO2 adsorption on monolayer graphenylene: Implications for optoelectronic properties and hydrogen production. *Diamond Relat. Mater.* **2024**, *147*, 111336.
(12) Denis, P. A.; Laranjeira, J. A.; da Silva, L.; Fabris, G.; Sambrano, J. R. Graphenylene oxide: A new two-dimensional material. *Chem. Phys. Lett.* **2024**, *836*, 141050.
(13) Kremer, L. F.; Baierle, R. J. Stability, electronic and optical properties of group IV graphenylene-like materials. An ab initio investigation. *Diamond Relat. Mater.* **2024**, *141*, 110689.
(14) Yu, Y.-X. Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13559−13566.
(15) da Silva Lopes Fabris, G.; dos Reis Albuquerque, A.; Dovesi, R.; Ricardo Sambrano, J. A promising carbon-based nanosheet as a suitable Na-anode material. *Mater. Sci. Eng., B* **2021**, *268*, 115121.
(16) Hussain, T.; Hankel, M.; Searles, D. J. Graphenylene Monolayers Doped with Alkali or Alkaline Earth Metals: Promising Materials for Clean Energy Storage. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14393−14400.
(17) Chen, W.; Wang, Z.; Cui, Y.; Li, Z.; Li, Y.; Dai, X.; Tang, Y. Graphenylene-supported single-atom (Ru and Mo) catalysts for CO and NO oxidations. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 15733−15741.
(18) Tang, Y.; Chen, W.; Zhang, H.; Wang, Z.; Teng, D.; Cui, Y.; Feng, Z.; Dai, X. Single-atom metal-modified graphenylene as a high-activity catalyst for CO and NO oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 16224−16235.
(19) Tang, Y.; Chen, W.; Zhao, G.; Teng, D.; Cui, Y.; Li, Z.; Feng, Z.; Dai, X. Comparative Study of NO and CO Oxidation Reactions on Single-Atom Catalysts Anchored Graphene-like Monolayer. *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 606−618.
(20) Bhardwaj, A.; et al. Recent advances in carbon monoxide detection in industrial applications. *Sens. Actuators, B* **2025**, *16*, 3628−3634.
(21) StatPearls, Carbon Monoxide Toxicity. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK430740/ (accessed September 16, 2025).
(22) Ng, T.; et al. Miniaturized CO_2 Gas Sensor Using 20% ScAlN-Based Devices. *ACS Sens.* **2022**, *7*, 1234−1240.
(23) Molina, R.; et al. A review on hybrid and flexible CO_2 gas sensors. *Synth. Met.* **2020**, *314*, 116602.
(24) To, D. T. H.; Myung, N. V. Critical review of hydrogen cyanide (HCN) sensors and their applications. *Sens. Acutators Rep.* **2024**, *8*, 100254.
(25) Papanastasiou, D. K.; Bernard, F.; Burkholder, J. B. Atmospheric Fate of Methyl Isocyanate, CH3NCO: OH and Cl Reaction Kinetics and Identification of Formyl Isocyanate, HC(O)NCO. *ACS Earth Space Chem.* **2020**, *4*, 1626−1637.
(26) Milam-Guerrero, J. A.; et al. A Historical Review of Nitrous Oxide Gas-Sensing Capabilities and Challenges. *ACS Sens.* **2022**, *7*, 2958−2975.
(27) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) Nitroethane - IDLH and Toxicity Information. https://www.cdc.gov/niosh/idlh/79243.html (accessed September 16, 2025).
(28) National Toxicology Program (NTP), *Nitromethane - 15th Report on Carcinogens*; National Toxicology Program, 2021.
(29) Ji, N.-N.; Shi, Z.-Q.; Hu, H.-L.; Zheng, H.-G. A triphenylamine-functionalized luminescent sensor for efficient p-nitroaniline detection. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7222−7228.
(30) Gheni, S. A.; Ali, M. M.; Ta, G. C.; Harbin, H. J.; Awad, S. A. Toxicity, Hazards, and Safe Handling of Primary Aromatic Amines. *ACS Chem. Health Saf.* **2023**, *31*, 8−21.
(31) Madadelahi, M.; Romero-Soto, F. O.; Kumar, R.; Tlaxcala, U. B.; Madou, M. J. Electrochemical sensors: Types, applications, and the novel impacts of vibration and fluid flow for microfluidic integration. *Biosens. Bioelectron.* **2025**, *272*, 117099.
(32) Mamun, M. A.; Yuce, M. R. Recent Progress in Nanomaterial Enabled Chemical Sensors for Wearable Environmental Monitoring Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2005703.
(33) Khan, M. I.; Akber, M. I.; Gul, M.; ul ain, N.; Iqbal, T.; Alarfaji, S. S.; Mahmood, A. Exploring the sensing potential of Fe-decorated h-BN toward harmful gases: a DFT study. *RSC Adv.* **2024**, *14*, 7040−7051.
(34) Promthong, N.; Tabtimsai, C.; Rakrai, W.; Wanno, B. Transition metal-doped graphene nanoflakes for CO and CO2 storage and sensing applications: a DFT study. *Struct. Chem.* **2020**, *31*, 2237−2247.
(35) Elstner, M.; Seifert, G. Density functional tight binding. *Philos. Trans. R. Soc., A* **2014**, *372*, 20120483.
(36) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
(37) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
(38) Niehaus, T. Approximate time-dependent density functional theory. *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **2009**, *914*, 38−49.
(39) Marques, M.; Ullrich, C. A.; Nogueira, F.; Rubio, A.; et al. *Time-Dependent Density Functional Theory*; Springer Berlin Heidelberg, 2006; pp 227−240.
(40) Niehaus, T. A.; Suhai, S.; Della Sala, F.; Lugli, P.; Elstner, M.; Seifert, G.; Frauenheim, T. Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 085108.
(41) Yang, M.; Nurbawono, A.; Zhang, C.; Feng, Y. P.; Ariando Two-dimensional graphene superlattice made with partial hydrogenation. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*..
(42) Enyashin, A. N.; Ivanovskii, A. L. Graphene allotropes. *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248*, 1879−1883.
(43) Wehling, T. O.; Grundkötter-Stock, B.; Aradi, B.; Frauenheim, T.; Niehaus, T. Charge-doping-induced phase transitions in hydrogenated and fluorinated graphene. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 085422.
(44) Ghosh, S.; Awasthi, M.; Ghosh, M.; Seibt, M.; Niehaus, T. A. Graphene quantum dots with visible light absorption of the carbon core: Insights from single-particle spectroscopy and first principles based theory. *2D Mater.* **2016**, *3*, 041008.
(45) Niehaus, T. A.; Melissen, S. T. A. G.; Aradi, B.; Vaez Allaei, S. M. Towards a simplified description of thermoelectric materials: accuracy of approximate density functional theory for phonon dispersions. *J. Phys. Condens. Matter* **2019**, *31*, 395901.
(46) Hourahine, B.; Aradi, B.; Blum, V.; et al. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 124101.
(47) LISPEM, ColorLab. https://github.com/LISPEM/ColorLab (accessed October 22, 2025.
(48) Hiller, G. Color measurement − the CIE color space. *Book Three of Color Management*; Datacolor, Inc.: Lawrenceville, NJ, 2023; Text by Gabriele Hiller; Datacolor e-book series.
(49) Smith, T.; Guild, J. The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Trans. Opt. Soc., London* **1931**, *33*, 73−134.
(50) ISO/CIE. Colorimetry — Part 2: CIE standard illuminants. International Standard ISO/CIE 11664- 2:2022(E). 2022. First edition. September 16, 2025.
(51) Zheng, G.; Witek, H. A.; Bobadova-Parvanova, P.; Irle, S.; Musaev, D. G.; Prabhakar, R.; Morokuma, K.; Lundberg, M.; Elstner, M.; Köhler, C.; Frauenheim, T. Parameter Calibration of Transition-Metal Elements for the Spin-Polarized Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (DFTB) Method: Sc, Ti, Fe, Co, and Ni. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1349−1367.
(52) Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260−7268.
(53) Aprà, E.; Bylaska, E. J.; de Jong, W. A.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Valiev, M.; van Dam, H. J. J.; Alexeev, Y.; Anchell, J.; et al. NWChem: Past, present, and future. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184102.
(54) Hourahine, B.; Sanna, S.; Aradi, B.; Köhler, C.; Niehaus, T.; Frauenheim, T. Self-Interaction and Strong Correlation in DFTB. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5671−5677.

https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01694
ACS Omega 2026, 11, 32741−32750

(55) Cruz-Martínez, H.; Rojas-Chávez, H.; et al. Recent Developments in Graphene-Based Toxic Gas Sensors: A Theoretical Overview. *Sensors* **2021**, *21*, 1992.
(56) Luo, Q.; Yin, S.; Sun, X.; Tang, Y.; Feng, Z.; Dai, X. Density functional theory study on the adsorption properties of SO2 gas on graphene, N, Ti, and N−Ti doped graphene. *Micro Nanostruct.* **2022**, *171*, 207401.



https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01694
ACS Omega 2026, 11, 32741−32750

A.1.2 Artigo II

Este apêndice apresenta uma colaboração com outro membro do grupo, Ricardo Brandolt, na qual foram investigados os efeitos da adsorção de pequenas espécies químicas sobre materiais bidimensionais porosos, com ênfase no grafenileno e em seu análogo inorgânico constituído por boro e nitrogênio, denominado *inorganic graphenylene* (IGP-BN).

O trabalho teve como objetivo estudar como a adsorção de diferentes átomos e grupos funcionais pode modificar as propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais. Foram consideradas as adsorções de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e hidroxila, tanto em suas formas atômicas quanto moleculares quando aplicável. Além do grafenileno e do IGP-BN, sistemas de grafeno e nitreto de boro hexagonal (h-BN) foram utilizados como referências para avaliar a capacidade da metodologia empregada em reproduzir tendências previamente conhecidas.

Os resultados contribuem para a compreensão das propriedades de interação de materiais bidimensionais porosos com pequenas moléculas, fornecendo informações relevantes para possíveis aplicações em processos de adsorção, sensoriamento e funcionalização de superfícies.

O trabalho correspondente a esta colaboração foi publicado como artigo de pesquisa no periódico *ChemPhysMater*, sob o título:

Tuning the electronic structure of 2D porous materials by small molecules adsorption

A referência completa do artigo é:

> R. Brandolt Júnior, R. V. Dantas Filho, G. H. Batista, C. E. Junkermeier, R. Paupitz, "Tuning the electronic structure of 2D porous materials by small molecules adsorption", *ChemPhysMater*, 2026. DOI: 10.1016/j.chphma.2026.06.007.

A.2 Manuscritos em preparação

A.2.1 Manuscrito I

Título: "Shape- and Edge-Dependent Excitonic Signatures in Graphenylene Nanoflakes"

Status: Em preparação.

Resumo: In recent years, two dimensional carbon materials with intrinsic band gaps have gained attention as candidates for future optoelectronic devices. Graphenylene is particularly interesting due to its porous structure and high structural flexibility. In this work, we present a systematic theoretical study of graphenylene nanoflakes with different sizes, shapes, and edge terminations. We show that size and geometry strongly affect the optical response, leading to consistent spectral shifts and different trends as the systems approach the periodic limit. Hexagonal and triangular flakes display a more uniform two dimensional behavior, while rectangular systems show a clear anisotropic response. The optical excitations also involve charge redistribution across edge, central, and pore regions, indicating the importance of structural topology. These results reveal clear relations between structure and optical properties and show that graphenylene nanoflakes are a versatile platform for tuning optical behavior through geometry and edge design, with potential applications in nanophotonic and optoelectronic devices.

Como discutido na Seção 2.3.3, a separação espacial observada entre os orbitais do buraco e do elétron em diversas transições dos nanoflocos de grafenileno motivou uma investigação mais aprofundada do caráter excitônico dessas excitações. Esta seção apresenta os resultados preliminares dessa investigação, obtidos por meio da análise das matrizes de densidade de transição com o pacote TheoDORE [122], os quais constituem a base do manuscrito em preparação mencionado acima.

Metodologia: análise excitônica via TheoDORE

As energias de excitação ω_I e os vetores de resposta $\mathbf{F}_I$ associados a cada estado excitado são obtidos por meio da equação de Casida no formalismo LR-TD-DFTB [97],

$$\mathbf{\Omega}\,\mathbf{F}_I = \omega_I^2\,\mathbf{F}_I, \tag{A.1}$$

enquanto as forças de oscilador correspondentes são calculadas como

$$f^I = \frac{2}{3}\sum_{k=1}^{3}\left|\sum_{ia\sigma} d^k_{ia\sigma}\sqrt{\omega_{ia\sigma}}\,F^I_{ia\sigma}\right|^2. \tag{A.2}$$

A partir dos vetores de resposta obtidos na Equação (A.1), o TheoDORE constrói a matriz de densidade de transição (TDM) entre o estado fundamental e cada estado excitado I,

$$D^{0I}_{mn} = \left\langle \Psi_0 \left| a^\dagger_m a_n \right| \Psi_I \right\rangle, \tag{A.3}$$

que é interpretada como a função de onda efetiva do par elétron-buraco associado à excitação I [122]. A partir dessa matriz, o tamanho do éxciton é quantificado pela raiz quadrada da distância quadrática média entre os centros de massa das distribuições do buraco ($\mathbf{r}_h$) e do elétron ($\mathbf{r}_e$),

$$d_{\mathrm{exc}} = \sqrt{\left\langle |\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_e|^2 \right\rangle}. \tag{A.4}$$

Além disso, a TDM pode ser decomposta em contribuições associadas a pares de regiões estruturais A e B da nanoestrutura (por exemplo, borda e centro, ou diferentes poros dodecagonais), definindo os números de transferência de carga Ω_{AB}. A partir deles, define-se o índice global de transferência de carga da excitação,

$$\omega_{\mathrm{CT}} = \frac{1}{\Omega}\sum_{A\neq B}\Omega_{AB}, \tag{A.5}$$

em que $\Omega = \sum_{A,B}\Omega_{AB}$ é a soma total das contribuições. Valores de ω_{CT} próximos de 1 indicam que a excitação é dominada por transferência de carga entre regiões distintas da estrutura, enquanto valores próximos de 0 indicam excitações predominantemente locais.

Resultados preliminares

Como estudo de caso inicial, a metodologia descrita acima foi aplicada aos flocos retangulares RZZ-3, RZZ-4 e RZZ-5, para os quais a análise dos orbitais de fronteira e das transições ópticas (Seção 2.3.3) já havia indicado indícios de redistribuição eletrônica entre regiões distintas do nanofloco.

A Tabela A.1 resume, para essas três estruturas, a energia de excitação ω_I do estado analisado, o tamanho do éxciton d_{exc} (Equação (A.4)) e o índice de transferência de carga

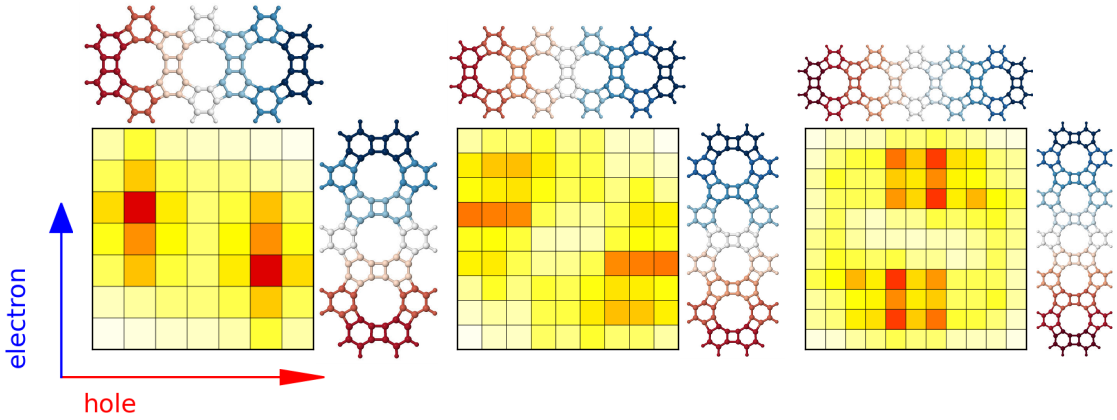


Figura A.1: Mapas de correlação elétron-buraco para os sistemas RZZ-3, RZZ-4 e RZZ-5, construídos a partir das matrizes de densidade de transição (Equação (A.3)). Os eixos horizontal e vertical representam, respectivamente, a posição do buraco e do elétron ao longo da estrutura; a intensidade da cor indica o grau de correlação entre as duas distribuições.

Ω_{CT}.

Sistema	ω_I (eV)	d_{exc} (Å)	Ω_{CT}
RZZ-3	2.431	10.943	0.918
RZZ-4	2.425	14.418	0.953
RZZ-5	2.405	13.942	0.907

Tabela A.1: Energia de excitação, tamanho do éxciton e índice de transferência de carga obtidos via análise TheoDORE para os sistemas RZZ-3, RZZ-4 e RZZ-5.

Os resultados preliminares mostram uma forte correlação fora da diagonal nos mapas elétron-buraco, associada a tamanhos de éxciton consideravelmente grandes – entre aproximadamente 11 e 14 Å –, o que confirma a separação espacial entre elétron e buraco já sugerida pela análise orbital do Capítulo 2. Adicionalmente, os valores de Ω_{CT} obtidos, todos próximos de 1, indicam que essas excitações são dominadas por um caráter pronunciado de transferência de carga entre regiões distintas do nanofloco, e não por excitações localmente confinadas do tipo Frenkel.

Esses resultados preliminares reforçam a hipótese, levantada nas conclusões do Capítulo 2, de que os nanoflocos de grafenileno hospedam excitações com caráter excitônico de transferência de carga intramolecular, cuja intensidade e alcance espacial dependem sistematicamente da geometria e do tipo de borda da estrutura. Uma limitação conhecida do nível de teoria empregado (LR-TD-DFTB com funcional semilocal) é a tendência de subestimar a energia de excitações de transferência de carga de longo alcance, devido ao erro de auto-interação residual discutido no texto da tese. A extensão da presente análise para o formalismo de longo alcance corrigido (TD-LC-DFTB), já disponível no código utilizado, é uma das direções naturais para a continuidade deste trabalho, e deverá ser incorporada às versões subsequentes do manuscrito em preparação.

A.2.2 Manuscrito II

Título: “Electronic transport in B/N-doped graphenylene nanodevices”

Status: Em preparação.

Resumo: The advancement of nanoelectronics has intensified the search for two-dimensional materials, as their unique and tunable physical and chemical properties make them particularly suitable for such applications. In these systems, electronic behavior is strongly governed by topology and atomic arrangement. Graphenylene, a porous carbon-based 2D material, features a hexagonal lattice structure and has garnered significant interest due to its intrinsic bandgap which is close to 1eV, posing it as a candidate for the construction of nanoscaled semiconducting electronic devices. Upon doping with atomic species of different electronegativities, it is possible to introduce donor- and acceptor-like states, as already demonstrated in previous studies considering boron(B) and nitrogen(N) as the heteroatoms. In the present work, we investigate electronic transport in graphenylene-based nanoscale devices with lengths ranging from 2 to 5.6 nm. Using the non-equilibrium Green's Function formalism implemented within a density functional theory (DFT) method, we analyze several junction configurations formed by n-doped and p-doped graphenylene under an applied electric bias, considering both two- and three-terminal devices. Our results reveal a clear dependence of the transport properties on the device length, as well as the emergence of some non-trivial behaviors, such as current rectification, threshold for current flow and the formation of circular currents in some regions of the devices. These effects bring the possibility of designing nanodevices like diodes or field effect transistors, for instance. Our findings contribute to a better understanding of physical properties in porous two-dimensional materials and provide insights for the design of next-generation carbon-based nanoelectronic devices.

Este manuscrito reunirá os principais resultados apresentados no Capítulo 4, reorganizados e adaptados ao formato de um artigo científico. A versão publicada incluirá no material suplementar o conjunto completo de estruturas dopadas investigadas, bem como as respectivas análises, expandindo os exemplos discutidos neste capítulo.

A.2.3 Manuscrito III

Título: "Graphenylene nanoscrolls"

Status: Em preparação.

Resumo: Graphenylene is a two-dimensional porous carbon allotrope that has attracted increasing attention due to its intrinsic semiconducting character and potential for nanoelectronic applications. In this work, we propose, graphenylene nanoscrolls, a new class of carbon nanostructures obtained by rolling graphenylene sheets into spiral-like architectures. Their structural, electronic, and optical properties were investigated using the self-consistent charge density functional tight-binding (SCC-DFTB) method, while the optical response was evaluated through real-time time-dependent DFTB (RT-DFTB). Both armchair and zigzag nanoscrolls were systematically analyzed as a function of their size and morphology. The results demonstrate that these structures are energetically stable and exhibit electronic properties that strongly depend on their topology and degree of scrolling. In particular, the electronic band gap decreases with increasing number of layers, whereas the optical spectra reveal distinct signatures for the two nanoscroll families. The predicted structural stability, together with the tunable electronic and optical properties, highlights graphenylene nanoscrolls as a promising new member of the graphenylene-based nanostructure family, opening new perspectives for future theoretical and experimental investigations.

Este manuscrito está sendo desenvolvido em colaboração com Jéssica Fernandes, colega do grupo de pesquisa, e com os colaboradores Guilherme S. L. Fabris e Douglas S. Galvão, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O trabalho investiga as propriedades eletrônicas e ópticas de nanoscrolls de grafenileno por meio de cálculos baseados em DFTB, incluindo a caracterização estrutural, eletrônica e espectroscópica dessas nanoestruturas. Minha principal contribuição consiste na análise das propriedades ópticas, obtidas por meio de simulações de absorção óptica com RT-DFTB, bem como na investigação dos estados excitados das estruturas, buscando correlacionar a geometria dos nanoscrolls com sua resposta óptica e eletrônica. O manuscrito encontra-se em fase de preparação para submissão.